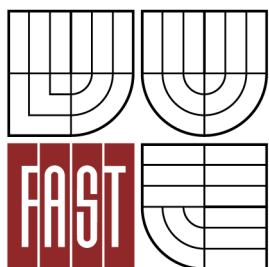




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

ŽÁRUVZDORNÉ VÝROBKY URČENÉ PRO METALURGII HLINÍKU

REFRACTORY PRODUCTS FOR ALUMINIUM METALLURGY INDUSTRY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

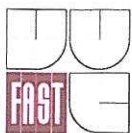
Bc. Zuzana Kupcová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

BRNO 2014



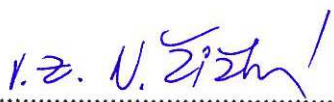
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomant	Bc. ZUZANA KUPCOVÁ
Název	Žáruvzdorné výrobky určené pro metalurgii hliníku
Vedoucí diplomové práce	Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2013
Datum odevzdání diplomové práce	17. 1. 2014

V Brně dne 31. 3. 2013


prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Vedoucí ústavu


prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT



Podklady a literatura

1. STAROŇ J., TOMŠŮ F. Žárovzdorné materiály, 2000
2. HLAVÁČ J. Základy technologie silikátů, Praha 1981
3. KONTA J. Keramické a sklářské suroviny, Praha 1982
4. KUTZENDORFER J., VÍDEŇSKÁ M. Žárovzdorné materiály díl 1. VŠCHT Praha, Praha 1992
5. PYTLÍK P., SOKOLÁŘ R. Stavební keramika technologie, vlastnosti a využití, Brno 2002
6. ZÁDRAPA K. Technologie keramiky
7. ŠAŠEK L., BARTUŠKA M. Laboratorní metody v oboru silikátů, Praha 1981
8. Diplomová práce Ondřej Ludvík, Vliv přísad na vlastnosti matrixu vysoce jakostních šamotů, Brno 2006
9. ROUTSCHKA G. WUTHNOW H. Pocket Manual Refractory Materials: Design, Properties and Testing, ISBN 978-3802731587, 2008
9. Platné normy, odborné časopisy a internetové zdroje.

Zásady pro vypracování (zadání, cíle práce, požadované výstupy)

Technologie zpracování hliníku je významným odvětvím v oblasti spotřeby žárovzdorných materiálů, které zde mají velmi důležitou roli. Ačkoli vývoj a neustálé zlepšování vede ke snižování jejich spotřeby je jich i nadále používáno velké množství například v elektrolyzérch, tavicích a udržovacích pánvích a zejména pro stavbu a údržbu anodových pecí, kde jsou jedním z klíčových faktorů při stanovení celkových výrobních nákladů.

V teoretické části popište rozdělení žárovzdorných materiálů, možné technologie jejich výroby, surovinové základny a také problematiku metalurgie hliníku, která s aplikací tohoto druhu žáromateriálů úzce souvisí.

Experimentální část zaměřte na vývoj a optimalizaci vstupů jakosti AM48. Tato jakostní známka je na trhu dobře zavedeným materiálem na pomezí mezi šamotovými a vysocehliníty materiály. Hlavním úkolem je výběr a posouzení vstupních surovin, kterými jsou např. Mulcoa 45 (USA), Clayrac 47 (F), ŠCH (UA) a popis jejich vlivu na užité vlastnosti produktu. V experimentální části práce definujte mineralogické složení a distribuci velikosti pórů používaných ostřiv a navrhnete nové surovinové složení vhodné pro přípravu dané jakosti. Vytvořte zkušební tělesa a po výpalu porovnejte jejich mikrostrukturu s mikrostrukturou standardně dodávané jakosti AM48. Soustředte se na možnou redukci surovinových nákladů, při zachování fyzikálně mechanických a žárových vlastností produktu.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).



Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

Abstrakt

Diplomová práce je zaměřena na vysocehlinité žárovzdorné materiály, které se využívají především v metalurgii hliníku. Teoretická část je zaměřena na žárovzdorné materiály, na jejich rozdělení, možné způsoby výroby a surovinové základny. Jsou zde popsány jejich charakteristické vlastnosti a možnosti aplikace v hliníkárenském průmyslu. V závěru práce jsou z experimentálně naměřených dat vyhodnoceny fyzikální, mechanické, chemické a žárové vlastnosti vysocehlinitých žárovzdorných materiálů. Zjištěné vlastnosti jsou použity pro ekonomickou optimalizaci surovinových vstupů.

Klíčová slova

Vysocehlinité žárovzdorné materiály, hliník, ostřiva, kriteria hutnosti, pevnost v tlaku, únosnost v žáru, rentgenová difrakční analýza, vysokotlaká rtuťová porozimetrie, chemická analýza, ekonomická optimalizace

Abstract

The master's thesis focuses on high-alumina refractory materials used mainly in alumina metallurgy. Theoretical part of this thesis is aimed at distribution of refractory materials, possibilities of its production and raw material basis. Characteristic properties are described as well as application possibilities in aluminium technology. In final part of this thesis experimental data are evaluated to obtain physical, mechanical, chemical properties of high-alumina refractory materials. Those are used for economical optimization of raw materials.

Keywords

High-alumina refractory materials, aluminium, opening materials, compactness criteria, compressive strength, refractoriness under load, x-ray deflection analysis, high-pressure quicksilver porosimetry, chemical analysis, economic optimization

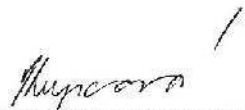
Bibliografická citace VŠKP

Bc. Zuzana Kupcová *Žáruvzdorné výrobky určené pro metalurgii hliníku*. Brno, 2014. 90 s., 90 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D..

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 17.1.2014



podpis autora
Bc. Zuzana Kupcová

Poděkování:

Děkuji vedoucí diplomové práce Ing. Lence Nevřivové Ph.D. za metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce, a Ing. Lukášovi Tvrdíkovi z firmy P-D Refractories CZ a.s. Velké Opatovice za odbornou pomoc.

OBSAH

ÚVOD.....	11
CÍL PRÁCE.....	12
TEORETICKÁ ČÁST	13
1 Charakteristika vysocehlinitých žárovzdorných materiálů a jejich rozdělení	13
2 Technologie výroby	15
2.1 Vytváření	15
2.1.1 Plastické tvarování.....	15
2.1.2 Lisování z polosuchých hmot.....	16
2.2 Sušení.....	17
2.3 Výpal.....	18
3 Vlastnosti vysocehlinitých žárovzdorných materiálů a jejich zkoušení.....	19
3.1 Fyzikální a mechanické vlastnosti	19
3.1.1 Objemová hmotnost.....	19
3.1.2 Zdánlivá pórovitost.....	20
3.1.3 Skutečná pórovitost	20
3.1.4 Hustota.....	21
3.1.5 Pevnost v tlaku za studena.....	21
3.1.6 Pevnost v ohybu	22
3.1.7 Modul pružnosti.....	22
3.2 Tepelné vlastnosti	23
3.2.1 Měrné teplo.....	23
3.2.2 Tepelná vodivost	23
3.2.3 Teplotní roztažnost	23
3.3 Žárové vlastnosti	24
3.3.1 Žárovzdornost.....	24
3.3.2 Únosnost v žáru	24
3.3.3 Odolnost proti náhlým změnám teploty	25
3.4 Odolnost proti korozi	25
4 Suroviny používané pro výrobu vysocehlinitých žárovzdorných materiálů	25
4.1 Pojiva	26
4.2 Ostřiva.....	26

4.3	Přísady	27
5	Charakteristické vlastnosti vysocehlinitých žárovzdorných materiálů	28
6	Aplikace vysocehlinitých žárovzdorných materiálů.....	30
7	Metalurgie hliníku	31
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
8	Metodika prováděných experimentů	34
8.1	Kritéria hutnosti	34
8.1.1	Stanovení objemové hmotnosti měřením a vážením	34
8.1.2	Stanovení kritérií hutnosti hydrostatickým vážením.....	35
8.2	Únosnost v žáru	36
8.3	Pevnost v tlaku.....	36
8.4	Distribuce velikosti pórů.....	37
8.5	Mineralogické složení materiálů.....	38
8.6	Mikroskopický popis materiálu	39
8.7	Chemická analýza	39
9	Příprava zkušebních těles	40
9.1	Použité suroviny	40
9.1.1	Ostřiva	40
9.1.2	Pojiva.....	45
9.1.3	Přísady	46
9.2	Návrh receptur	47
9.3	Příprava zkušebních těles.....	49
10	Výsledky prováděných experimentů	52
10.1	Kritéria hutnosti.....	52
10.2	Pevnost v tlaku za studena	55
10.3	Únosnost v žáru.....	56
10.4	Distribuce velikosti pórů	56
10.5	Mineralogické složení	57
10.6	Mikroskopický popis materiálu.....	62
10.7	Chemické složení	63
11	Diskuze výsledků.....	64
11.1	Ekonomická optimalizace	76
12	Závěr.....	82

13	Použitá literatura.....	84
14	Seznam obrázků.....	86
15	Seznam tabulek.....	87
16	Seznam grafů	89

ÚVOD

Žárovzdorné materiály jsou již desítky let využívány pro konstrukce výrobních zařízení, jakými jsou například pece a tavící vany, v různých oblastech průmyslu a výroby. Používají se v keramickém, sklářském, slévárenském průmyslu a v různých dalších odvětvích.

Historie výroby žárovzdorných materiálů je úzce spjata s vývojem hutnictví. Nejdříve se používaly žárovzdorné jíly, kterými se vymazávaly hutnické pece, později se pece vyzdívaly žárovzdornými cihlami. Názvy jako šamot a dinas se začaly používat koncem osmnáctého století a výroba žárovzdorného zboží se rozvinula v 19. století.

Dnes se vývin nových technologií a materiálů řídí ekonomickými hledisky. Hlavním parametrem se stala cena, kterou je potřeba snižovat při zachování požadovaných vlastností vyráběných materiálů. Dalším důležitým hlediskem je i ekologický dopad výroby, proto je snaha ve výrobě používat recyklované materiály, které by jinak skončily na skládkách odpadu. Ovlivněna je tímto samozřejmě i cena, protože druhotné suroviny nejsou tak finančně náročné.

Vhodným řešením může být použití zlomu, kterým se nahradí určité procento ostřiva. Toto množství je závislé na jeho mechanických vlastnostech, chemickém a mineralogickém složení. Správně zvoleným poměrem mezi původními surovinami a surovinami recyklovanými, lze dosáhnout stejných vlastností výrobků jako u původních receptur. V některých případech je možno některé požadované vlastnosti ještě zlepšit.

CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je ekonomická optimalizace surovinových vstupů pro výrobu vysocehlinitých tvarovek jakosti AM48 firmy P-D Refractories CZ a.s. Velké Opatovice.

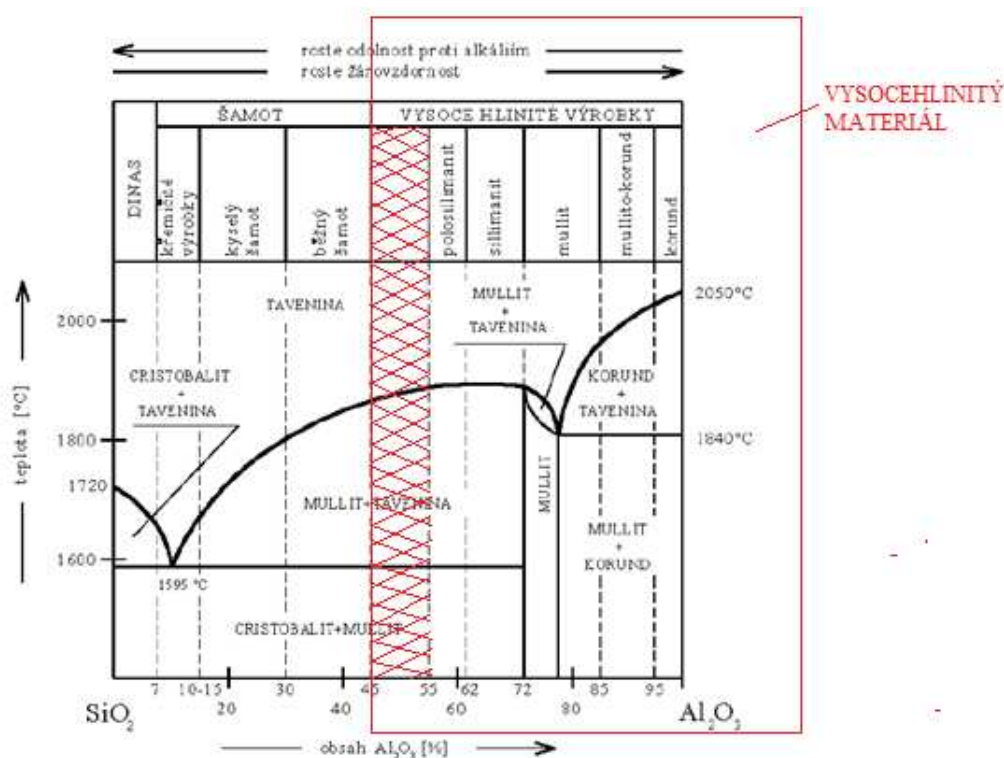
Teoretická část se má zaměřit na žárovzdorné materiály, na jejich rozdělení, možné způsoby výroby a surovinové základny, a dále na popis výroby hliníku a využití vysocehlinitých žárovzdorných materiálů v jeho metalurgii.

Experimentální část se má zaměřit na výběr a posouzení surovinových vstupů a na jejich vliv na užité vlastnosti produktu. Bude definováno mineralogické složení a distribuce pórů ostřiv, ze kterých se navrhnou nové receptury, a následně se mikrostruktura vyrobených zkušebních těles porovná s mikrostrukturou standardně dodávané jakosti AM48. Redukce nákladů na surovinové zdroje by měla proběhnout při zachování fyzikálně mechanických a žárových vlastností produktu.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Charakteristika vysocehlinitých žárovzdorných materiálů a jejich rozdělení

Vysocehlinité žárovzdorné materiály musí bez porušení odolávat teplotě vyšší než 1500°C. Svou strukturou se řadí do skupiny hrubé keramiky a množstvím pórů do keramiky hutné. Základními složkami vysocehlinitých žárovzdorných materiálů jsou oxid křemičitý SiO_2 a oxid hlinitý Al_2O_3 . Z hlediska mikrostruktury jsou charakteristické vysokým obsahem mullitu a skloviny vytvořené z SiO_2 . Žárovzdorné materiály jsou vyráběny z plastických surovin – jílu, a z neplastických surovin vhodné zrnitosti. Možností míchání různých poměrů a druhů plastických a neplastických surovin, a použitím rozličných přísad a příměsí, vznikají různorodé druhy materiálů a výrobků. Tato rozmanitost je využívána při jejich aplikaci v průmyslových zařízeních, a to například v keramickém, chemickém, metalurgickém i sklářském průmyslu.



Obrázek 1: Rovnovážný fázový diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Norma ČSN EN ISO 10081 – 1 „Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných – Část 1: Hlinitokřemičité výrobky“ z roku 2005, třídí vysocehlinité žárovzdorné výrobky podle pěti následujících kritérií:

- druhu výrobku;
- klasifikační skupiny, určené obsahem oxidu hlinitého a/nebo oxidu křemičitého;
- druhu hlavní suroviny/surovin;
- stavu suroviny;
- druhu vazby (včetně následné úpravy). [1]

Tato norma dělí žárovzdorné výrobky tvarové hutné hlinitokřemičité podle druhu výrobku na:

- vysocehlinité (HA);**
- šamotové (FC);
- kyselé šamotové (LF);
- křemičité (SS);
- dinasové (SL). [1]

Další rozdělení podle druhu výrobku a skupiny je uvedeno v následující tabulce.

Tabulka 1: Klasifikace podle druhu výrobku a skupiny [1]

Druh výrobku	Skupina	Obsah v hmotnostních %	
		Al ₂ O ₃	SiO ₂
vysocehlinitý	HA 98	Al ₂ O ₃ ≥ 98	
vysocehlinitý	HA 95	95 ≤ Al ₂ O ₃ < 98	
vysocehlinitý	HA 85	85 ≤ Al ₂ O ₃ < 95	
vysocehlinitý	HA 75	75 ≤ Al ₂ O ₃ < 85	
vysocehlinitý	HA 65	65 ≤ Al ₂ O ₃ < 75	
vysocehlinitý	HA 55	55 ≤ Al ₂ O ₃ < 65	
vysocehlinitý	HA 45	45 ≤ Al₂O₃ < 55	
šamotový	FC 40	40 ≤ Al ₂ O ₃ < 45	
šamotový	FC 35	35 ≤ Al ₂ O ₃ < 40	
šamotový	FC 30	30 ≤ Al ₂ O ₃ < 35	
kyselý šamotový	LF 10	10 ≤ Al ₂ O ₃ < 30	SiO ₂ < 85
křemičitý	SS 85		85 ≤ SiO ₂ < 93
dinasový	SL 93		SiO ₂ ≥ 93

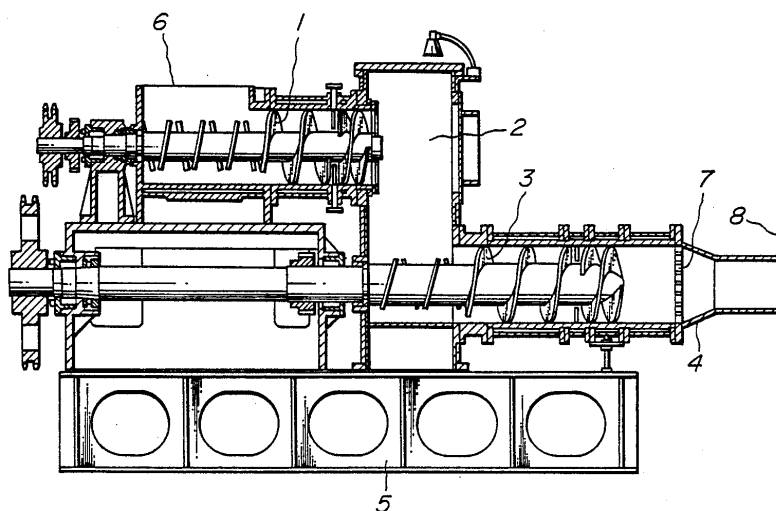
2 Technologie výroby

Pro výrobu žárovzdorných materiálů existují dva způsoby výroby, a to lisováním z polosuchých směsí a vytvářením z plastických hmot. Volba způsobu je dána mnohými parametry, počínaje požadovanými konečnými vlastnostmi výrobků, přes dostupné materiálové základny a technologické možnosti, až po ekonomické hledisko, které je v současnosti jedním z hlavních požadavků.

2.1 Vytváření

2.1.1 Plastické tvarování

Pro tvarování z plastického těsta je nutné dosáhnout optimální vlhkosti v celém jeho objemu. Homogennosti vlhkosti se dosahuje odležením těsta v odležárnách tak, aby nedošlo k vysychání jeho některých částí.



Obrázek 2: Schéma vakuového šnekového lisu [2]

Vakuový šnekový lis: 1) míšící šnek, 2) vakuová komora, 3) výtlačný šnek, 4) lisovací hlava, 5) rám, 6) podávací otvor, 7) koncová hlava šneku, 8) ústí lisu

2.1.2 Lisování z polosuchých hmot

Lisování je z ekonomického hlediska způsobem výroby výhodnějším, protože se do výrobků nevnáší vyšší procento vody, a tím odpadá i nákladné odstraňování této vody z výlisků v sušárnách. Vysocehlinité žárovzdorné materiály mají při lisování vlhkost 2 – 8 %. Způsoby lisování jsou čtyři, a to přetokové, pístové, izostatické a žárové.

Nejčastěji využívaným lisem pro lisování z polosuchých hmot je hydraulický lis. Vlhkost drolenky pro tento způsob vytváření je přibližně 5% a lisovací tlak je až 30 MPa.



Obrázek 3: Hydraulický lis [3]

- **Přetokové lisování**

Při tomto způsobu tvarování se do otevřených kovových forem dávkuje přebytek drolenky o vlhkosti 15 – 21 %. Výlisek má výšku shodnou s hloubkou dutiny lisovací formy. Při lisování se dosahuje tlaku 5 až 8 MPa, výlisek musí mít dostatečnou mechanickou pevnost a musí se snadno vyjímat z formy.

Přetokovým lisováním se vytvářejí především malá tělesa složitých tvarů, od kterých není požadována vysoká mechanická pevnost. Při lisování se používají ekologicky nezávadné oleje. Výhodou tohoto způsobu jsou nižší nároky na lisovací formy.

- **Pístové lisování**

Pístovým lisováním se vytvářejí výlisky z práškové keramické směsi s nízkým nebo nulovým obsahem vody. Při tomto způsobu probíhají současně dva procesy – uspořádávání částic směsi a jejich deformace.

Při pístovém lisování je třeba dosáhnout rovnoměrného rozložení objemové hmotnosti výlisku. To záleží na:

a) rovnoměrnosti násypu lisovací směsi do formy,

- b) způsobu působení lisovací síly,
- c) poměru výšky h k průměru d či průřezu formy S . [4]

Lisovací síla může působit jednostranně, dvoustranně nebo izostaticky. Jednostranný lisovací tlak není vhodný, protože se tlak ve výlisku rozdělí nerovnoměrně a i objemová hmotnost není rovnoměrná. Rovnoměrnější objemové hmotnosti se dosáhne při použití dvoustranného lisovacího tlaku a poměru výšky formy k průměru $h:d \leq 1:2$.

- **Izostatické lisování**

Izostatické lisování je lisování všesměrné. Lisuje se většinou z granulované lisovací směsi s nízkou vlhkostí vysokými lisovacími tlaky ($p = 100 - 400 \text{ MPa}$). Existují dva základní způsoby lisování: do mokré formy a do suché formy. [4]

Lisováním do mokré formy se vytvářejí velkorozměrové výlisky jednoduchého tvaru. Lisování do suché formy slouží k výrobě menších, tvarově rozmanitějších těles.

- **Žárové lisování**

Žárové lisování je zvláštním způsobem tvarování, kdy se lisuje vysokými tlaky v grafitové formě při teplotách $1200 - 2000 \text{ °C}$ v ochranné atmosféře. Využívá se poznatku, že zvyšováním teploty roste u grafitu jeho pevnost v tahu R_f . [4]

Metoda se používá pro přípravu výlisků z oxidových a neoxidových prášků, je nákladná a neproduktivní.

2.2 Sušení

Sušení je v keramické výrobě procesem, který nelze podcenit. Sušením se z vytvarovaných výrobků odstraňuje voda, která byla potřebná při vytváření těles. Během sušení dochází ke smršťování, které musí probíhat tak, aby se zamezilo vzniku trhlin ve výrobcích. Vzniklé trhliny by mohly snížit výsledné mechanické vlastnosti výrobků nebo negativně ovlivnit jejich fyzikální vlastnosti. Důležitým faktorem je kromě rychlosti a teploty sušení i množství neplastických surovin použitých v surovinové směsi. Čím menší podíl ostřiva se ve výrobku nachází, tím víc se výrobek při sušení smršťuje a dochází tak ke zvyšování nebezpečí vzniku trhlin.

Při výrobě žárovzdorných materiálů lisováním se do suroviny nevnáší vysoké procento vody, a proto jsou i smrštění, počet a velikost trhlin malé, a rovněž klesá energetická

náročnost sušení. Sušení může probíhat v kanálových, tunelových nebo komorových sušárnách.



Obrázek 4: Kanálová sušárna v závodě ve Velkých Opatovicích [5]

2.3 Výpal

Vypálením dochází k nabytí tvarové stálosti a získání pevnosti keramických výrobků. Během výpalu dochází ve výrobcích k chemickým a fyzikálním změnám, které jim dávají nové vlastnosti.

Výpal vysocehlinitých žárovzdorných výrobků se provádí v periodických nebo kontinuálních pálicích agregátech, v pecích tunelových, kanálových nebo vozokomorových, za použití zemního plynu. Nejčastější tunelová pec má tři pásma, a to přehřívací, žárové a chladicí. Výrobky projíždějí postupně pásmy po kolejích na pecních vozech. Rychlost tohoto posunu je závislá od dané pálicí křivky pro jednotlivé druhy výrobků. Teplota výpalu se pohybuje kolem 1500°C a doba výpalu může být až desítky hodin.

Chlazení vypálených výrobků musí být postupné, aby na jejich povrchu nevzniklo tahové napětí a neporušily se.



Obrázek 5: Tunelová pec v závodě ve Velkých Opatovicích [5]

3 Vlastnosti vysocehlinitých žárovzdorných materiálů a jejich zkoušení

3.1 Fyzikální a mechanické vlastnosti

3.1.1 Objemová hmotnost

Objemová hmotnost žárovzdorných materiálů se stanovuje podle normy ČSN EN 993 – 1 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti. V normě je objemová hmotnost definována jako poměr hmotnosti vysušeného pórovitého tělesa k jeho celkovému objemu, vyjádřený v g.cm^{-3} nebo v kg.m^{-3} .

Podle části 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti, se objemová hmotnost zjišťuje vážením zkušebního tělesa vysušeného, tělesa vodou nasyceného ponořeného do vody a tělesa vodou nasyceného na vzduchu.

Objemová hmotnost ρ_b se pak vypočítá z rovnice:

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} * \rho_{liq} \quad [\text{g.cm}^{-3}]$$

kde m_1 – hmotnost vysušeného zkušebního tělesa [g];
 m_2 – zdánlivá hmotnost zkušebního tělesa ponořeného do sytící kapaliny [g];
 m_3 – hmotnost nasyceného vzorku [g];
 ρ_{liq} – hustota sytící kapaliny $[\text{g.cm}^{-3}]$. [6]

Objemovou hmotnost lze stanovit i podle ČSN EN 993 – 17 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 17: Stanovení objemové hmotnosti zrněných materiálů rtuťovou metodou.

Pro tento postup se objemová hmotnost vzorku stanoví z rovnic:

$$V_R = \frac{m_G + m_P + m_T}{\rho} \quad [\text{ml}]$$

$$\rho_R = \frac{m_P}{V_R} \quad [\text{g.cm}^{-3}]$$

kde V_R – objem vzorku [ml];
 m_G – hmotnost pyknometru naplněného pouze rtutí [g];
 m_P – hmotnost vysušeného vzorku [g];
 m_T – hmotnost odvzdušněného pyknometru naplněného vzorkem a rtutí [g];
 ρ – hustota rtuti [g.cm^{-3}];
 ρ_R – objemová hmotnost vzorku [g.cm^{-3}]. [6]

3.1.2 Zdánlivá pórovitost

Zdánlivá pórovitost se zkouší rovněž podle normy ČSN EN 993 – 1. Tato norma ji definuje jako poměr objemu všech otevřených pórů pórovitého tělesa k jeho celkovému objemu, vyjádřený v procentech celkového objemu. [6]

Zdánlivá pórovitost π_a se vypočítá z rovnice:

$$\pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} * 100 \quad [\%]$$

kde m_1 – hmotnost vysušeného zkušebního tělesa [g];
 m_2 – zdánlivá hmotnost zkušebního tělesa ponořeného do sytící kapaliny [g];
 m_3 – hmotnost nasyceného vzorku [g]. [6]

3.1.3 Skutečná pórovitost

Skutečná pórovitost je poměr objemu všech otevřených i uzavřených pórů pórovitého tělesa k jeho celkovému objemu, vyjádřený v procentech. [6]

Zkouší se podle normy ČSN EN 993 – 1 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti.

Skutečná pórovitost π_t se vypočítá z rovnice:

$$\pi_t = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} * 100 \quad [\%]$$

kde ρ_t – hustota vzorku [g.cm^{-3}];
 ρ_b – objemová hmotnost vzorku [g.cm^{-3}]. [6]

3.1.4 Hustota

Hustota se stanovuje podle normy ČSN EN 993 – 2 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 2: Stanovení hustoty. Je to poměr hmotnosti vysušeného materiálu k objemu jeho tuhé látky.

Zkouška se provádí pyknometricky pomocí kapaliny o známé hustotě. Zkušební vzorek musí být rozmělněn tak, aby se v něm nenacházely žádné uzavřené póry, a beze zbytku prošel zkušebním sítem o velikosti otvorů 0,063 mm. Následně se zkoušený materiál vysuší v sušárně při 110°C do konstantní hmotnosti. Postupně se zváží prázdný pyknometr se zátkou, pyknometr se zkušebním vzorkem, dále pyknometr se vzorkem a kapalinou a pyknometr naplněný pouze kapalinou.

Ze získaných hodnot se určí hustota v g.cm^{-3} nebo kg.m^{-3} podle vztahu:

$$\rho_t = \frac{m_1}{m_3 + m_1 - m_2} \times \rho_{liq} \quad [\text{g.cm}^{-3}, \text{kg.m}^{-3}]$$

kde ρ_{liq} – hustota použité kapaliny $[\text{g.cm}^{-3}]$
 m_1 – hmotnost zkušebního materiálu $[\text{g}]$
 m_2 – hmotnost pyknometru naplněného zkušebním materiálem a kapalinou $[\text{g}]$
 m_3 – hmotnost pyknometru naplněného kapalinou $[\text{g}]$

3.1.5 Pevnost v tlaku za studena

Pevnost v tlaku za studena je největší zatížení na jednotku plochy působící za definovaných podmínek při pokojové teplotě, kterému žárovzdorný výrobek odolá bez porušení. [6]

Stanovuje se podle normy ČSN EN 993 – 5 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 5: Stanovení pevnosti v tlaku za studena.

Stanoví se pomocí rovnice:

$$\sigma = \frac{F_{max}}{A_0} \quad [\text{N.mm}^{-2}]$$

kde F_{max} – nejvyšší zaznamenané zatížení $[\text{N}]$;
 A_0 – střední plocha průřezu zkušebního tělesa, na kterou působí zatížení $[\text{mm}^2]$. [6]

Při měření mohou vznikat různé chyby, které jsou zapříčiněny například nesprávným tvarem zkušebního tělesa, kdy vznikají ohybové momenty či smyková napětí a tím se snižuje

pevnost vzorku. Výsledky ovlivňuje i nesprávné uložení zkušební tělesa na spodní čelist lisu nebo nerovnoměrné zatěžování tělesa.

3.1.6 Pevnost v ohybu

Pevností v ohybu se zabývá norma ČSN EN 993 – 6 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 6: Stanovení pevnosti v ohybu při teplotě místnosti. Je to maximální napětí, které vydrží zkušební těleso při tříbodovém ohýbání.

Při namáhání zkušební tělesa ohybem vznikají podobné síly, jako při zatěžování tlakem či tahem. Na horní straně vzorku se vrstvy podélně zkrátí a příčně prodlouží, na spodní straně se vrstvy v podélném směru prodlouží a v příčném směru zkrátí. Tyto změny ve vrstvách vyvolávají v příčných řezech tělesa tlaková a tahová napětí.

Pevnost v ohybu se stanoví ze vztahu:

$$\sigma_F = \frac{2}{3} * \frac{F_{max} * L_s}{b * h^2} \quad [N.mm^{-2}]$$

kde F_{max} – maximální síla působící na zkušební těleso [N];
 L_s – vzdálenost podpor tělesa [mm];
 b – šířka zkušební tělesa [mm];
 h – výška zkušební tělesa [mm]. [6]

3.1.7 Modul pružnosti

Youngův modul pružnosti je definován vztahem:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [Pa]$$

kde σ – napětí v tělese [Pa]
 ε – přetvoření tělesa [-]

Modul pružnosti je materiálovou konstantou, která vyjadřuje pružnost i tuhost materiálu. Výsledné hodnoty modulu pružnosti může ovlivnit teplota a rychlost deformace.

Ke stanovení modulu pružnosti se používají dva druhy metod, a to statické a dynamické. Statickými metodami se měří průhyb zkušební tělesa při tří- nebo čtyřbodovém

ohybu, popřípadě jeho prodloužení. Dynamickými metodami se zjišťuje rychlost šíření mechanického vlnění o vhodném kmitočtu zkušebním tělesem.

3.2 Tepelné vlastnosti

3.2.1 Měrné teplo

Měrné teplo patří k nejdůležitějším tepelným vlastnostem silikátových materiálů. Je závislé pouze na druhu hmoty, mikrostruktura materiálu jej neovlivňuje. Měrné teplo, je takové množství tepla, které je potřebné k ohřátí 1 kg látky o 1 °C, nebo takové množství, které se uvolní při jejím ochlazení o 1 °C.

K určení měrného tepla se používá kalorimetrická metoda, lze s ní stanovit entalpii při různých teplotách. Kalorimetrické metody lze obecně rozdělit na izotermální a adiabatické, pro silikátové materiály se používá metoda směšovací.

3.2.2 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je hustota tepelného toku dělená teplotním gradientem, její jednotka je $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Je zkoušena podle normy ČSN EN 993 – 15 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 15: Stanovení tepelné vodivosti metodou topného drátu (paralelní uspořádání).

Rychlost přenosu tepla je důležitá při některých aplikacích žárovzdornin, které mohou v konstrukci pecních stěn sloužit jako tepelná zásoba nebo v jiné části pece jako médium pro přenos tepla. U silikátových materiálů se teplo přenáší všemi třemi způsoby, a to vedením, zářením a prouděním, proto je u nich měření tepelné vodivosti náročné.

3.2.3 Teplotní roztažnost

Teplotní roztažností materiálu rozumíme změnu rozměrů tělesa z něho zhotoveného se změnou teploty za stálého tlaku. Podle toho, zda uvažujeme změnu délkových rozměrů, nebo objemu, mluvíme o roztažnosti délkové, nebo objemové. Kvantitativně charakterizujeme roztažnost materiálu obvykle tzv. součinitelem teplotní roztažnosti. [7]

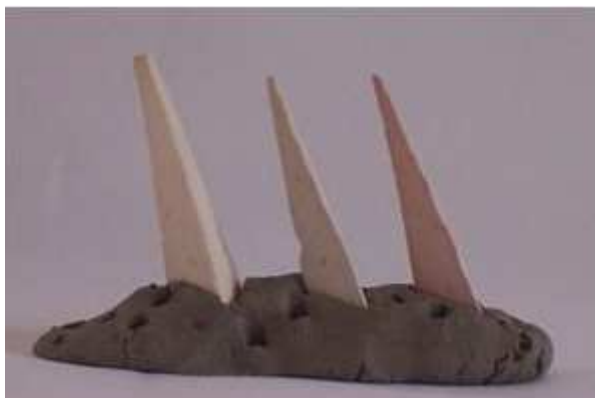
K měření teplotní roztažnosti se používají dilatometry a při měření se vychází z absolutních i relativních metod. Patří k nim například přímé měření pomocí optického odečítání délkových změn a interferometrická metoda.

3.3 Žárové vlastnosti

3.3.1 Žárovzdornost

Žárovzdornost je definována v normě ČSN EN 993 – 12 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné – Část 12: Stanovení žárovzdornosti, jako schopnost materiálu odolávat vysokým teplotám.

Ke zkoušení žárovzdornosti se používají zkušební žároměrky, které se působením žáru deformují a jejich deformace se porovnává s deformací referenčních žároměrek. Zkušební žároměrky se mohou vyřezat z tvarovek nebo připravit formováním ze zrnitých materiálů nebo surovin.



Obrázek 6: Zkušební žároměrky [9]

3.3.2 Únosnost v žáru

Únosnost v žáru žárovzdorných materiálů se stanovuje podle normy ČSN EN ISO 1893 Žárovzdorné výrobky – Stanovení únosnosti v žáru – Diferenční metoda při stoupající teplotě.

Únosnost v žáru je chování žárovzdorného materiálu, které závisí na tlaku, který na těleso působí, na stoupající teplotě a na čase. Tuto zkoušku je možné provádět až do teploty 1700°C. Pro vyhodnocení zkoušky je nutno sestavit křivku s procentuální změnou výšky

zkušebního vzorku a teplotou stanovenou vnitřním termočlánkem, ze které se po korekci odečte přesná teplota pro požadovanou změnu výšky.

3.3.3 Odolnost proti náhlým změnám teploty

Náhlé změny teplot v žárovzdorných materiálech způsobují rozdíly teplot mezi vnitřními částmi a vnějším povrchem. Jestliže vzniklé mechanické napětí překročí kritickou hodnotu, vznikají v materiálu trhliny. Při ohřívání vznikají trhliny, které svírají s povrchem asi 45°, takže dochází k odlupování rohů. Při chlazení jsou trhliny kolmé k povrchu.

Při praktických zkouškách se výrobek střídavě zahřívá a ochlazuje a stanovuje se jeho zbytková pevnost. Odolnost proti náhlým změnám teploty ovlivňuje i velikost částic ostřiva, jeho množství a vypalovací teplota. Touto odolností se zabývá norma ČSN EN 993 – 11.

3.4 Odolnost proti korozi

Pod pojmem koroze žárovzdorných materiálů se rozumí porušování, například rozpouštění nebo eroze, těchto materiálů různými taveninami a agresivními plyny. Rychlost koroze závisí na různých faktorech, jako jsou pórovitost, textura a struktura, chemické a mineralogické složení žárovzdorných materiálů. Z hlediska korozního média má vliv jeho chemické složení, rychlost proudění, jeho teplota a čas působení, viskozita.

Při zkoušení odolnosti proti korozi se používají různé statické a dynamické metody, jejichž volba je závislá na použití žárovzdorného materiálu v konstrukci a na druhu působícího korozního činidla.

4 Suroviny používané pro výrobu vysocehlinitých žárovzdorných materiálů

Vysocehlinité žárovzdorné materiály se vyrábí hlavně z přírodních surovin, které se těží v různých lokalitách a proto se jejich vlastnosti a složení mění. Z tohoto důvodu je nutné na vstupních surovinách provádět laboratorní zkoušky, aby se zjistila jejich vhodnost pro

rozličné materiály a výrobky. Suroviny se většinou před použitím ve výrobě upravují. Zbavují se tak například doprovodných složek a nečistot a upravuje se jejich zrnitost.

4.1 Pojiva

Základní surovinou pro výrobu žárovzdorných materiálů jsou žárovzdorné jíly a lupky. Jejich hlavní složkou je minerál kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), jeho obsah by měl být asi 95%. Žárovzdorné jíly obsahují 15 až 45% Al_2O_3 . Obsah Fe_2O_3 by měl být nižší než 3%, přičemž jemně rozptýlený je méně škodlivý a při výpalu netvoří vytaveniny.

- **Jíly**

Jíly jsou sedimentární nezepevněné horniny obsahující jílové minerály. V České republice existuje několik ložisek, které využívají jak tuzemské, tak i zahraniční společnosti. Pro výrobu vysocehlinitých žárovzdorných materiálů se používají žárovzdorné jíly. Přidáním vody z nich vytvoříme plastické těsto, které se dá tvarovat a po vysušení a vypálení se stane pevným. Základní technické požadavky jsou uvedeny v normě ČSN EN 72 1330 – Jílové suroviny.

- **Lupky**

Působením horninotvorných tlaků vznikly z jílu lupky. Mají tvrdou vrstevnatou konzistenci a plastické vlastnosti získávají až po jemném mletí. I v nepáleném stavu se mohou použít jako ostřivo.

- **Kaolín**

Pro keramickou výrobu se surový kaolín upravuje plavením. Odstraňují se tak hrubší podíly a nečistoty, jako je křemen a živce. Při výrobě žárovzdorných materiálů se někdy používá i surový kaolín. Je to bílé se pálící zemina s nízkým obsahem doprovodných složek. Žárovzdornost kaolínů je 177 až 179, tedy 1770 až 1790°C. Jsou hrubozrnnější než jíly, a proto i méně plastické.

4.2 Ostřiva

Ostřivo tvoří v žárovzdorných tvarovkách kostru a výrazně ovlivňuje vlastnosti výrobků. Jeho přídavek do surovinové směsi snižuje plastičnost hmoty, snižuje smrštění sušením a pálením a umožňuje dosáhnout přesné rozměry výrobků. Obsah ostřiva ve směsi bývá 50 až 80%, ale v případě lisování ze suchých směsí to může být až 95%. Jeho zrnitost se

volí tak, aby bylo dosaženo maximální hustoty výrobku. Používají se zrna do velikosti 10 mm, častěji do velikosti 6 mm. Aktivní slinující fázi tvoří s vazným jílem jen jemné podíly ostřiva do 0,5 mm, proto musí být co nejlépe promíseny. Jednotlivé frakce ostřiva jsou používány tak, aby se křivka zrnitosti co nejvíce blížila optimální zrnitosti podle Fullera. Tato křivka je vyjádřena vztahem:

$$y = \left(\frac{d}{D_{max}} \right)^n * 100 \quad [\%]$$

kde y – propad sítem o velikosti otvoru d [mm]
 D_{max} – maximální velikost otvoru [mm]
 n – exponent podle Fullera $n = 0,5$

- **Pálené jíly, lupky a kaolíny**

Z jílu a lupků se při teplotě nad 1300°C odstraní chemicky vázaná voda a vzniknou nové minerály. Podle množství Al_2O_3 v surovině vzniká mullit a SiO_2 se odštěpuje v podobě cristobalitu. Ten reaguje s přítomnými nečistotami za vzniku taveniny, která tuhne ve skelnou fázi.

- **Zlom**

Do výroby se vrací zlomky z vlastní výroby nebo z použitých staviv. Je důležité od sebe oddělovat různé druhy žárovzdorných materiálů a dbát na to, aby se do výroby nezanesly lehce tavitelné sloučeniny, sledován je zejména obsah železa a alkálií.

4.3 Přísky

- **Taviva**

Taviva zlepšují některé vlastnosti výrobků, jako například hutnost, mechanickou pevnost a odolnost vůči otěru. Pro žárovzdorné materiály se taviva používají v malém množství, protože výrazně snižují žárovzdornost a únosnost v žáru.

- **Lepiva**

Lepiva zvyšují pevnost vytvářecích hmot za surova, do směsí se přidávají ve velmi malém množství.

5 Charakteristické vlastnosti vysocehlinitých žárovzdorných materiálů

Na dnešním trhu je možné najít nabídky výrobků od různých tuzemských i zahraničních výrobců a dodavatelů. Výrobci se snaží zabezpečit odbyt jejich produktů za co nejvyšší cenu, ale při co nejnižších nákladech. Proto je snaha neustále vyvíjet a zlepšovat výrobní technologie a hledat levnější náhradu pro stávající suroviny. Cena je v této ekonomické situaci velmi důležitá, ale z požadavků na výrobky ve většině případů nejde slevit.

Na evropském trhu působí řada výrobců, kteří snaží prosadit své výrobky. V České republice je to firma P-D Refractories CZ a.s., která patří do mezinárodní skupiny Preiss-Daimler Group a na území ČR má čtyři výrobní lokality – Velké Opatovice, Svitavy, Březina a Březinka. Každá z těchto lokalit má jiné zaměření. Ve Velkých Opatovicích se vyrábí šamotové zboží, ve Svitavách dinas, v Březině je situován úpravárenský provoz a v Březince se provádí těžba žárovzdorného jílu.

V tabulce číslo 2 jsou uvedeni další výrobci vysocehlinitých materiálů, kteří dodávají na trh obdobné tvarovky, jako jsou výrobky AM48 firmy P-D Refractories CZ a.s.. Všechny tyto firmy působí na evropském trhu. Německá firma Dr. C. Otto Feuerfest GmbH, sídlící v Bochum, je součástí skupiny P-D Group a vyrábí jak tvarovky, kterých hlavními složkami jsou oxidy SiO_2 , Al_2O_3 , MgO a ZrO_2 , tak i malty, tmely a hmoty. Firma Pousseur Refractories produkuje hlinitokřemičitanové, speciální hlinitokřemičitanové, bauxitové, andalusitové a vysocehlinité žárovzdorné výrobky. Je součástí skupiny Ipratec Group a ve Francii má čtyři výrobní lokality. Gouda Refractories má dvě výrobní lokality v Holandsku, patří do Andus Group, je výrobcem tvarovek, prefabrikovaných dílců a žárovzdorných monolitů. Společnost Riedhammer GmbH je součástí Sacmi Group a sídlí v Norimberku. Vyrábí sanitární a technickou keramiku, uhlíkové katody a anody pro hliníkárenský průmysl a žárovzdorné materiály.

Teplota použití, únosnost v žáru a objemová hmotnost se u uvedených výrobků zásadně neliší, výraznější rozdíly jsou u tečení a odolnosti proti změnám teploty. Liší se i chemické složení, které je dáno původem surovin a jejich vzájemným poměrem v surovinové směsi.

Tabulka 2: Fyzikálně – mechanické vlastnosti konkurenčních výrobků

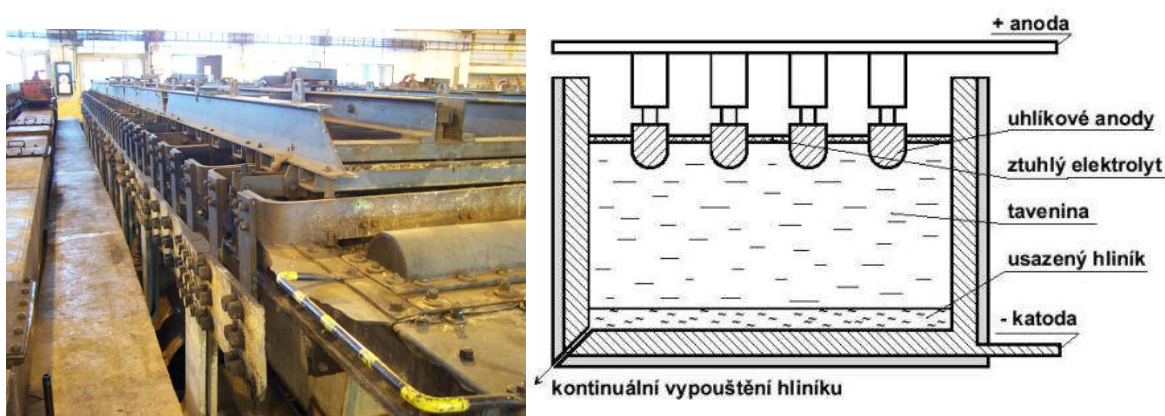
		<i>P-D Refractories CZ</i> <i>AM48</i>	<i>DR.C.OTTO</i> <i>IK 46 VP</i>	<i>POUSSEUR REF.</i> <i>VL 48 M</i>	<i>GOUDA VUURVAST</i> <i>AK 46 S</i>	<i>RIEDHAMMER</i> <i>A 48</i>
<i>Teplota použití</i>	°C	1500	> 1500	> 1500	max 1500	max 1500
<i>Únosnost v žáru</i>	$t_{0,5}$	> 1500	1500	1515	-	> 1465
<i>Hustota</i>	g.cm^{-3}	-	2,80	2,78	-	-
<i>Objemová hmotnost</i>	g.cm^{-3}	2,35	> 2,3	2,33	2,40	2,35
<i>Zdánlivá pórovitost</i>	%	11 - 15	11 - 19	16	15	13 - 15
<i>Odolnost proti změnám teplot</i>	<i>počet cyklů</i>	30	> 25	-	15	> 15
<i>Pevnost v tlaku</i>	MPa	50 - 80	> 50	60	50	45 - 70
<i>Pevnost v ohybu</i>	1200°C	-	> 12	13	-	-
	1300°C	> 10	-	-	-	> 10
	1350°C	-	> 6	7	-	-
<i>Tečení</i>	1280°C/0,2	< 0,3	< 0,004 %/h	0,15	0,06%	< 0,005 %/h
<i>Obsah Al_2O_3</i>	%	46	46 - 54	50	46	47 - 48
<i>Obsah SiO_2</i>	%	50	< 50	46	50	50
<i>Obsah Fe_2O_3</i>	%	< 1,3	< 1,5	1,2	< 1,0	< 1,0
<i>Obsah $\text{CaO} + \text{MgO}$</i>	%	< 0,3	< 0,6	0,43	-	-
<i>Obsah $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$</i>	%	< 0,3	< 0,6	0,55	< 0,6	< 0,6

6 Aplikace vysocehlinitých žárovzdorných materiálů

Vysocehlinité žárovzdorné materiály se používají pro primární i sekundární hliníkářenský průmysl. Slouží pro vyzdívky van elektrolýzy, tavicích a udržovacích pecí a anodových pecí. Výroba hliníku je popsána v kapitole 7 na straně 31.

- **Vany elektrolýzy**

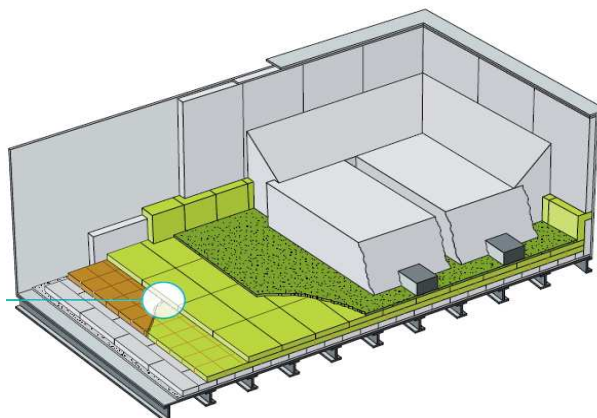
Vany elektrolýzy slouží pro rozpouštění bauxitu v elektrolytu za pomoci elektrického proudu, přičemž vzniká hliník, který se usazuje na dně této vany a následně se vypouští.



Obrázek 7: Elektrolýzér a jeho schéma [10, 11]

- **Tavicí a udržovací pece**

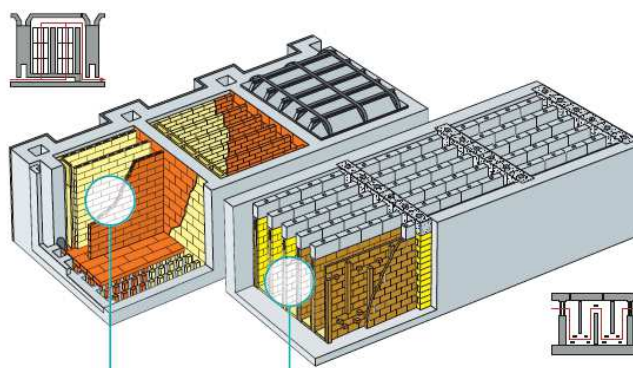
Tavicí pece jsou centrem pro proces rozpouštění hliníku. Proto musí být obklad bariér spolehlivý.



Obrázek 8: Ukázka vyzdívky tavicí pece [12]

- **Anodové pece**

Anodové pece mohou být otevřené nebo zavřené. Žárovzdorné tvarovky se používají na vyzdívku stěn a kouřovodů.



Obrázek 9: Schéma anodových pecí [13]

7 Metalurgie hliníku

Hliník je velmi lehký kov, s hustotou 2700 kg.m^{-3} , bělavě šedé barvy. Je nestálý a kujný a má široké uplatnění v elektrotechnice pro jeho dobrou vodivost elektrického proudu a ve formě slitin se používá v různých aplikacích.

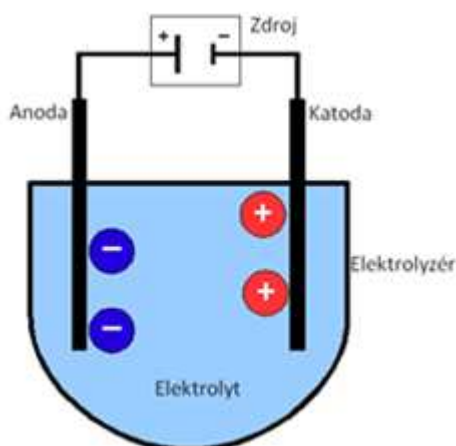
Hliník je třetím, hned po kyslíku a křemíku, nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře. V přírodě se vyskytuje hlavně ve formě sloučenin, především jako bauxit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Působením vzdušného kyslíku nebo koncentrovanou kyselinou dusičnou se na povrchu hliníku vytváří pasivační vrstva, která brání další oxidaci tohoto kovu. Hliník se dobře rozpouští v zředěných kyselinách a v hydroxidech alkalických kovů. Hliník a jeho slitiny se dají dobře svařovat. Jedinou výjimkou je dural, sloučenina hliníku, mědi, hořčíku a manganu, který se svařuje obtížně.



Obrázek 10: Hliník [14]

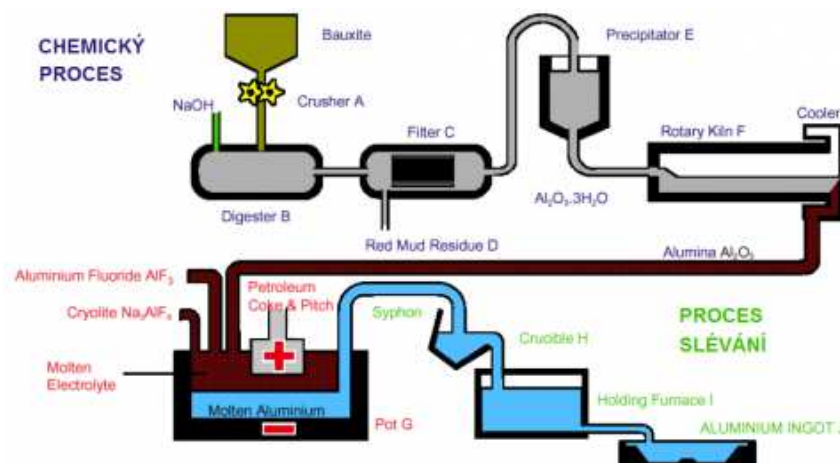
Navzdory velkému obsahu hliníku na Zemi se začalo s jeho výrobou až později, protože jeho výroba je složitější než například výroba železa nebo mědi.

Vyrábí se pomocí elektrolýzy z roztoků solí v elektrolyzérech. Elektrolýza je fyzikálně-chemický jev, při kterém roztokem prochází elektrický proud, a tím dochází k chemickým změnám na elektrodách.



Obrázek 11: Schematický průběh elektrolýzy [15]

Elektrolyzní pec je uzavřený systém, jehož dno je tvořeno uhlíkovou katodou. Jako roztok se používá kryolit Na_3AlF_6 , jehož teplota by se měla pohybovat kolem $960\text{ }^\circ\text{C}$. Jeho složení se v průběhu elektrolýzy upravuje přidáváním solí, a to fluoridu sodného NaF a fluoridu hlinitého Al_3F . Grafitová anoda se do elektrolytu spouští seshora a může být předem vypálená nebo tzv. kontinuální. Kontinuální anoda se doplňuje do hliníkového pláště, k jejímu výpalu dochází při samotném přechodu elektrického proudu. Předem vypálené anody se po určitém opotřebení musí celé vyměnit za nové.



Obrázek 12: Schéma výroby hliníku [16]

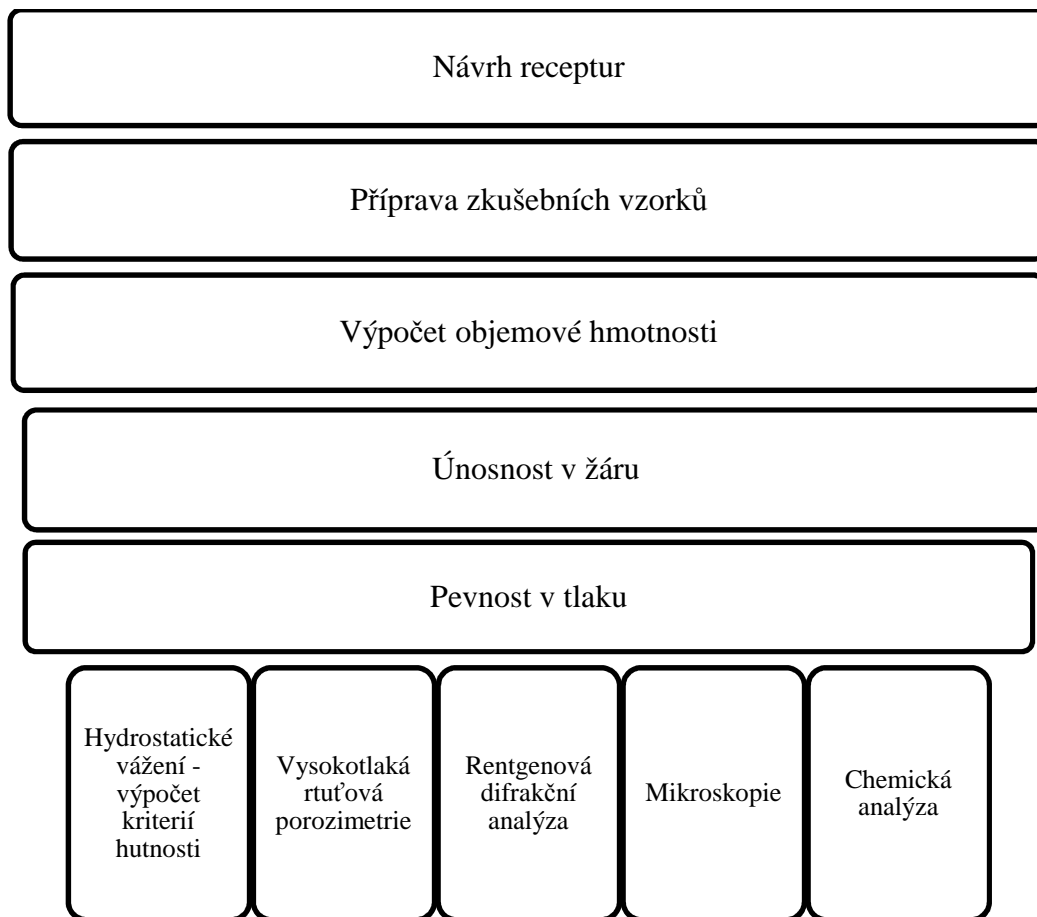
Látka rozpouštěná v elektrolytu je čistý oxid hlinitý Al_2O_3 . Ten vzniká z bauxitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) výrobou zásaditým způsobem. Při přechodu jednosměrného elektrického proudu vysoké intenzity elektrolytem se oxid hlinitý rozkládá na kyslík a hliník. Kyslík reaguje na anodě za vzniku oxidu uhelnatého CO a oxidu uhličitého CO_2 . Pro oddělení hliníku od kryolitu se využívá jejich nemísitelnosti, kryolit tvoří vrchní vrstvu a hliník jako těžší složka stéká na dno vany, odkud se následně vypouští. Teplota tavení hliníku je přibližně 660°C , proto se při vypouštění získává silně přehřátý kov, což se využívá pro jeho transport, další zpracování a lití do forem.

Vana pro elektrolýzu musí pracovat nepřetržitě, její teplota nesmí klesnout natolik, aby došlo ke ztuhnutí elektrolytu, protože ztuhlý elektrolyt se stává izolátorem. V procesu elektrolýzy je nutné udržovat ideální teplotu a chemické složení vsázky pro dosažení nejlepší kvality hliníku. V posledních letech se tento proces výrazně zdokonalil použitím automatického řízení. Ten průběh elektrolýzy ovlivňuje různými nastaveními, jakými jsou například koncentrace oxidu hlinitého a vzdálenost mezi katodou a anodou.

Výrobci hliníku vyžadují co nejdelší životnost vyzdívek pecí, což jim zajišťuje nižší náklady na jeho výrobu. Z toho důvodu musí vysocehlinité výrobky vykazovat vynikající odolnost vůči korozi.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8 Metodika prováděných experimentů



8.1 Kritéria hutnosti

8.1.1 Stanovení objemové hmotnosti měřením a vážením

Zkušební vzorky se za normálních laboratorních podmínek zváží a jejich rozměry se zjistí pomocí posuvného měřítka s přesností 0,01 mm. Získané hodnoty se zapíší do tabulky a následně se vypočítá objemová hmotnost podle vztahu:

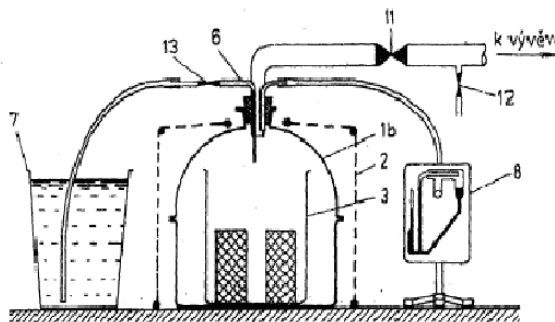
$$OH = \frac{m}{a*b*c} \quad [kg.m^{-3}]$$

kde m – hmotnost zkušební vzorku [kg]
 a, b, c – rozměry zkušební vzorku [m]

8.1.2 Stanovení kritérií hutnosti hydrostatickým vážením

Po zkoušce pevnosti v tlaku byl z každého zkušební tělesa vybrán jeden vzorek pro stanovení kritérií hutnosti prostřednictvím hydrostatického vážení. Ze všech úlomků se před samotnou zkouškou odstraní štětcem prachové částice, které by mohly ovlivnit výsledek zkoušky.

Vzorky se vysuší v sušárně při teplotě 105°C do konstantní hmotnosti a zváží se na 0,01 g. Následně se vloží do exsikátoru tak, aby se vzájemně nedotýkaly. V nádobě se vytvoří vakuum 80 kPa a poté se pomalu, v průběhu 20 minut, do nádoby napustí voda. Všechny vzorky musí být vodou překryté minimálně o 2 cm.



Obrázek 13: Stanovení nasákavosti vakuovým způsobem [17]

Stanovení nasákavosti vakuovým způsobem: 1b – vakuový exsikátor, 2 – ochranná síť proti účinkům imploze, 3 – nádoba se zkušebními vzorky, 6 – trubice k napouštění vody, 7 – nádoba s vodou, 8 – kompresní vakuoměr, 11- uzávěr čerpacího zařízení, 12 – zavzdušňovací ventil vývěvy, 13 – uzávěr přívodu vody

Po jedné hodině se vakuum zruší a vzorky se zváží ve vodě pomocí tenkého drátku zavěšeného na hrazdičce, která stojí na digitálních vahách. Následně se vzorky osuší vlhkou utěrkou a zváží se na vzduchu. Obě tyto hmotnosti se zjišťují s přesností 0,01 g.

Jednotlivé parametry se vypočítají ze vztahů:

Objemová hmotnost

$$OH = \frac{m_s}{m_n - m'_n} * \rho_v \quad [kg.m^{-3}]$$

Zdánlivá hustota

$$ZH = \frac{m_s}{m_s - m'_n} * 1000 \quad [kg.m^{-3}]$$

Nasákavost

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} * 100 \quad [\%]$$

Zdánlivá pórovitost

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m'_n} * 100 \quad [\%]$$

kde m_s – hmotnost vypáleného střepu vysušeného do konstantní hmotnosti [g]
 m_n – hmotnost vzorku nasáklého vodou zváženého na vzduchu [g]
 m'_n – hmotnost vodou nasyceného vzorku váženého pod vodou [g]
 ρ_v – objemová hmotnost vody [$kg.m^{-3}$].

8.2 Únosnost v žáru

Zkouška únosnosti v žáru se provádí na zkušebních tělesech ve tvaru válce o průměru $(50 \pm 0,5)$ mm a výšce $(50 \pm 0,5)$ mm, uvnitř musí mít vyvrtaný otvor o průměru 12 až 13 mm. Zkušební těleso se vloží mezi horní a dolní tlačnou tyč a celá sestava se dá do pece. Tlačná tyč se zatíží silou 0,2 MPa a teplota v peci se zvyšuje rychlostí 4,5 až 5,5 °C/min. V průběhu zkoušky jsou deformace zaznamenávány měřicím zařízením, které prochází tyčí umístěnou mezi pevnou základnou a zkušebním tělesem. Toto zařízení se skládá z vnitřní a vnější korundové trubice, která musí odolávat zatížení až do konečné zkušební teploty. Měřicí přístroj by měl mít citlivost minimálně 0,005 mm.

Pro vyhodnocení zkoušky se sestrojí křivka, která se musí korigovat na roztažnost korundových trubic. Následně se na křivce vyznačí body, které odpovídají změně o 0,5%, 1%, 2% a 5% z počáteční výšky zkušebního tělesa a k těmto bodům se zaznamenají odpovídající teploty.

8.3 Pevnost v tlaku

Tato zkouška byla provedena na zkušebních tělesech ve tvaru válečků. Vzorky byly nejdříve zváženy a změřeny a následně vloženy do čelistí lisu. Každý vzorek se zatěžoval

pomalu narůstající silou až do úplného porušení. Zjistilo se tak maximální zatížení, které je těleso schopné přenést. Z dosažených hodnot byla vypočítána pevnost v tlaku podle vztahu:

$$f_c = \frac{F_{max}}{A} \quad [N.mm^{-2}]$$

kde f_c – pevnost v tlaku zkušebního tělesa $[N.mm^{-2}]$
 F_{max} – maximální zatížení působící na zkušební těleso $[N]$
 A – tlačná plocha zkušebního tělesa $[mm^2]$.

8.4 Distribuce velikosti pórů

Princip této metody je založen na pronikání rtuti do mikropórů materiálu za zvyšujícího se tlaku. Na základě kapilární deprese se zjišťuje velikost pórů, která charakterizuje chování nesmáčivých kapalin v pórech. Ze zjištěných údajů je možné vypočítat i kritéria hutnosti materiálů.

Velikost zkušebního vzorku pro analýzu je závislá na jeho pórovitosti. Čím víc pórů vzorek má, tím menší množství se použije. Jeho přibližná hmotnost je 1,5 g. Vzorek se vloží do nádoby, ve které se vytvoří vakuum 100 kPa, a následně se zaplní rtutí. Naplněný dilatometr se umístí do olejové lázně, kde se postupně vyvíjí tlak, který rtuť zatlačuje do pórů zkušebního vzorku, postupně od největších pórů po nejmenší. Velikost a množství mikropórů se určí na základě působícího tlaku a úbytku rtuti v dilatometru.

Pro tuto zkoušku byl použitý přístroj Thermo Finnigan firmy POROTEC, typ Pascal 140 – 240.



Obrázek 14: Přístroj pro vysokotlakou rtuťovou porozimetrii Thermo Finnigan f. POROTEC [18]

8.5 Mineralogické složení materiálů

K zjišťování mineralogického složení krystalických látek se používá rentgenová difrakční analýza, která je založena na principu difrakce. K měření se používají rentgenové difraktografy se zdrojem monochromatického záření, které obsahuje spektrální linie s přesně měřitelnými vlnovými délkami. Měří se mezirovinné vzdálenosti v prostorové mřížce krystalu, podle kterých se určí mineralogické složení materiálu a musí být splněna Braggova rovnice:

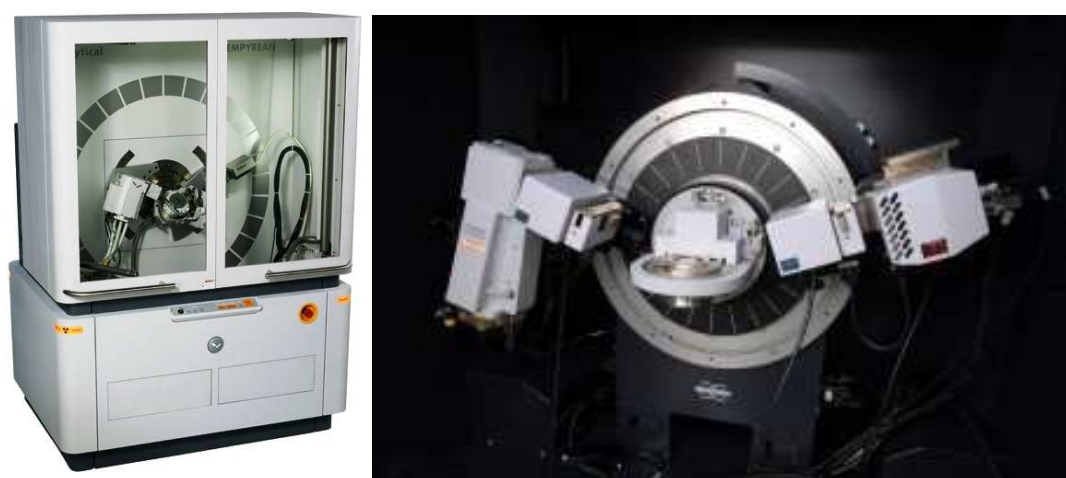
$$n * \lambda = 2 * D * \sin\theta$$

kde λ – vlnová délka [m]
 $n * \lambda$ – dráhový rozdíl paprsků [m]
 θ – úhel dopadu paprsků původního svazku [°]

Analyzovaný vzorek je nutno rozemlít na jemný prášek o velikosti zrn menších než 0,063 mm. Hmotnost vzorku by měla být asi 3 g.

Záznam zkoušky se nazývá difraktogram, obsahuje píky minerálů obsažených v materiálu. Difraktogram lze vyhodnotit pomocí tabulek, které jsou k nalezení v odborné literatuře nebo na internetu, ale víc se v posledních letech používá pro vyhodnocování software. V tabulkách jsou pro difrakční úhly 2θ uvedené mezirovinné vzdálenosti v nm a podle mezirovinných vzdáleností se určí druh minerálu a jeho intenzita.

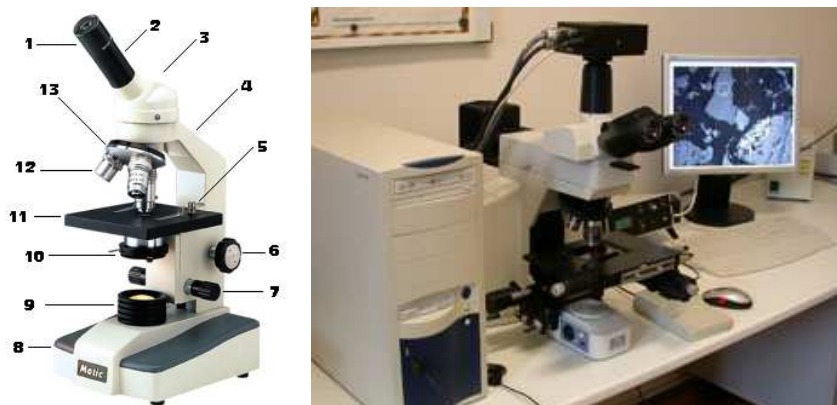
Rentgenová difrakční analýza je zkouškou kvalitativní, ale pokud známe standard minerálu, lze ji použít i jako kvantitativní.



Obrázek 15: Přístroj pro provádění rentgenové difrakční analýzy [19, 20]

8.6 Mikroskopický popis materiálu

Optická mikroskopie slouží k pozorování struktury materiálů, jejím prostřednictvím je možno rozeznávat jednotlivé krystaly. Povrch pozorovaného vzorku by měl být rovný, ideálně zabroušený a zbavený prachových částic. Tím se dosáhne větší ostrosti snímku. Pomocí mikroskopu připojeného k počítači je možné měřit například i velikost zrn a šířku trhlin.



Obrázek 16: Popis optického mikroskopu a jeho praktické využití [21, 22]

Optický mikroskop: 1) okulár, 2) tubus okuláru, 3) hlavice, 4) rameno mikroskopu, 5) držák preparátu, 6) makro zaostřování, 7) mikro zaostřování, 8) základna mikroskopu, 9) kolektor osvětlení, 10) kondenzor, 11) pracovní stolek, 12) objektivy, 13) otočná hlavice pro objektivy

8.7 Chemická analýza

Postup chemické analýzy žárovzdorných materiálů je uveden v normě ČSN EN ISO 12677 Chemický rozbor žárovzdorných výrobků rentgenovou fluorescenční analýzou – Metoda tavené perly. V normě jsou uvedeny kalibrační rozsahy a detekční limity pro nejdůležitější oxidy v různých materiálových třídách. Tato zkouška není vhodná pro neoxidové materiály, jako je například karbid křemičitý.

Podstatou zkoušky je rozrušení práškového vzorku roztavením s vhodným tavivem a odlití skelné perly. V rentgenovém spektrometru se změří intenzita fluorescenčního záření a chemické složení se vypočte porovnáním s kalibračními křivkami.

Pro tuto zkoušku se používá tavící kelímek a licí formy z nesmáčivé platinové slitiny a elektrická odporová pec, která se může vyhřát až na teplotu 1250 °. Zkušební vzorek musí být nadrcen a velikost zrn nesmí být větší než 100 μm. Vzorek se musí v tavivu zcela rozložit a

při lití nesmí vypadávat z taveniny. Tavenina musí být čistá, nečistoty by mohly negativně ovlivňovat výsledky stanovení.

9 Příprava zkušebních těles

Vzorky pro experimentální část byly vyrobeny ve firmě P-D Refractories CZ a.s. Velké Opatovice. Podle navržených receptur byla připravena zkušební tělesa, na kterých byly následně provedeny fyzikálně-mechanické zkoušky podle zvolené metodiky práce, uvedené v kapitole 8.

9.1 Použité suroviny

Pro přípravu surovinové směsi byla použita ostrůva s obchodním názvem Mulcoa 45, Clayrac 47N, CHK 44, A111 VSS a Zlom. Jejich charakteristické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3, distribuce velikosti pórů je znázorněna v grafu 1 a mineralogické složení v grafech 2 a 3. Byly použity dva druhy pojiv, a to jíl B1 a kaolín SIa, vlastnosti kterých jsou popsány v kapitole 9.1.2. Dále byly do směsi přidány přísady Kerphalit a Kyanit pro vylepšení granulometrické křivky surovinové směsi.

9.1.1 Ostřiva

MULCOA 45 – kalcinovaný nízko-alkalický jíl. Jeho cena je 5750 Kč/t. Obrázek 17 A.

CLAYRAC 47N – lupek dodávaný firmou AGS Mineraux. Cena je 3375 Kč/t. Obrázek 17 B.

CHK 44 – lupek dodávaný firmou AGS Mineraux. Cena je 5500 Kč/t. Obrázek 17 C.

A111 VSS – pálený lupek z jílovce W supra, s obsahem Al_2O_3 více než 41%, z lokality Vyšehořovice, vypalovaný dvakrát v šachtové peci. Cena je 3800 Kč/t. Obrázek 17 E.

Zlom – odpad z vybouraných pecí z vysocehlinitých žárovzdorných tvarovek AM48. Jeho cena je 1625 Kč/t. Obrázek 17 D.



Obrázek 17: Ukázka tvaru a velikosti ostřiv

Legenda: A- Mulcoa 45, B – Clayrac 47N, C – CHK 44, D – Zlom, E – A111 VSS

Tabulka 3: Vlastnosti použitých ostřiv

	MULCOA 45	CLAYRAC 47N	CHK 44	A111 VSS	Zlom AM48
OH [kg.m⁻³]	2600	2448	2351	2516	2529
ZH [kg.m⁻³]	2705	2756	2511	2565	2788
PZ [%]	3,90	11,17	6,38	2,92	12,89

Legenda:

OH – objemová hmotnost [kg.m⁻³]

ZH – zdánlivá hustota [kg.m⁻³]

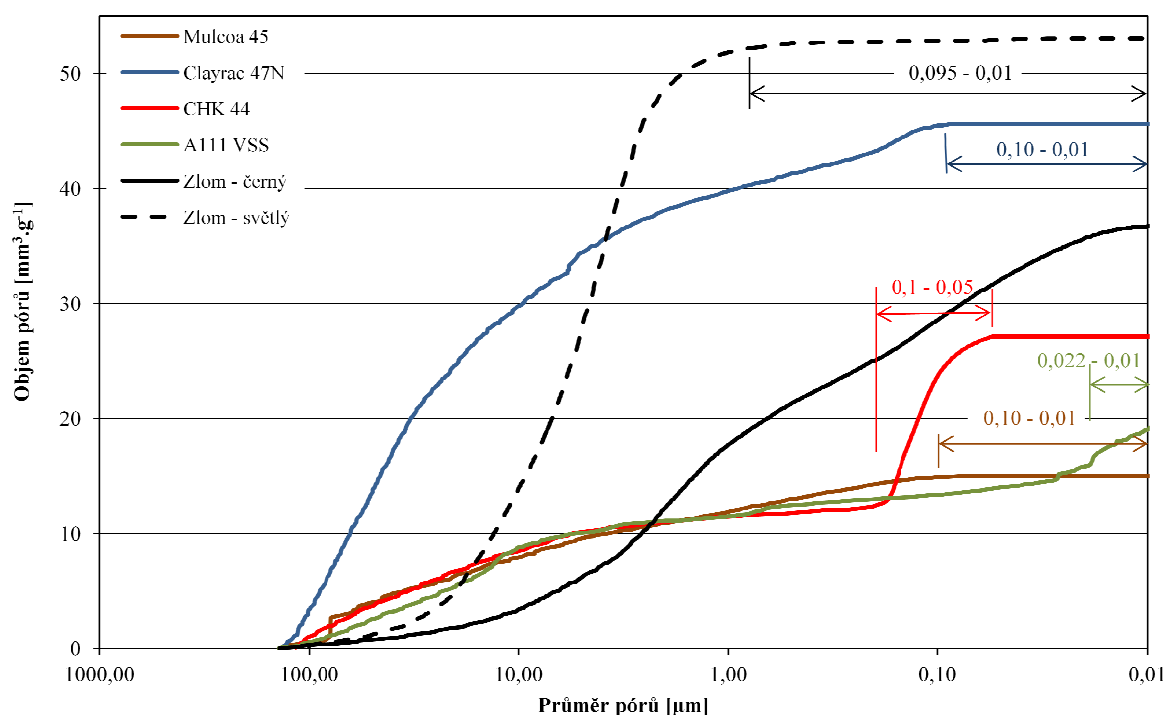
PZ – zdánlivá pórovitost [%]

• Distribuce velikosti pórů

Ostřivo Mulcoa 45 obsahuje póry v rozmezí od 0,10 do 100,00 μm , které mají rovnoměrné množství. Póry pod 0,10 μm již neobsahuje. Clayrac 47N má oproti Mulcoa 45 větší objem pórů, jejich rozložení je ale podobné. Distribuce pórů je u tohoto vzorku rovněž rovnoměrné v rozmezí 0,10 – 130,00 μm a pórů pod 0,10 μm je zde malé množství. Vzorek ostřiva CHK 44 neobsahuje póry menší než 0,05 μm , velké množství pórů se nachází v rozmezí 0,05 – 0,25 μm a v oblasti 0,25 – 100,00 μm je rozložení pórů rovnoměrné. Rozložení pórů v zrnech A111 VSS je rovnoměrné, větší nárůst objemu pórů je patrný v oblasti 0,01 až 0,022 μm . Zlom obsahuje zrna černé i světlé barvy, rozložení pórů černých zrn je rovnoměrné v rozsahu 0,013 – 138,50 μm . Zrna světlé barvy obsahují póry v rozmezí 0,095 – 138,95 μm .

Tabulka 4: Hodnoty zjištěné vysokotlakou rtuťovou porozimetrií

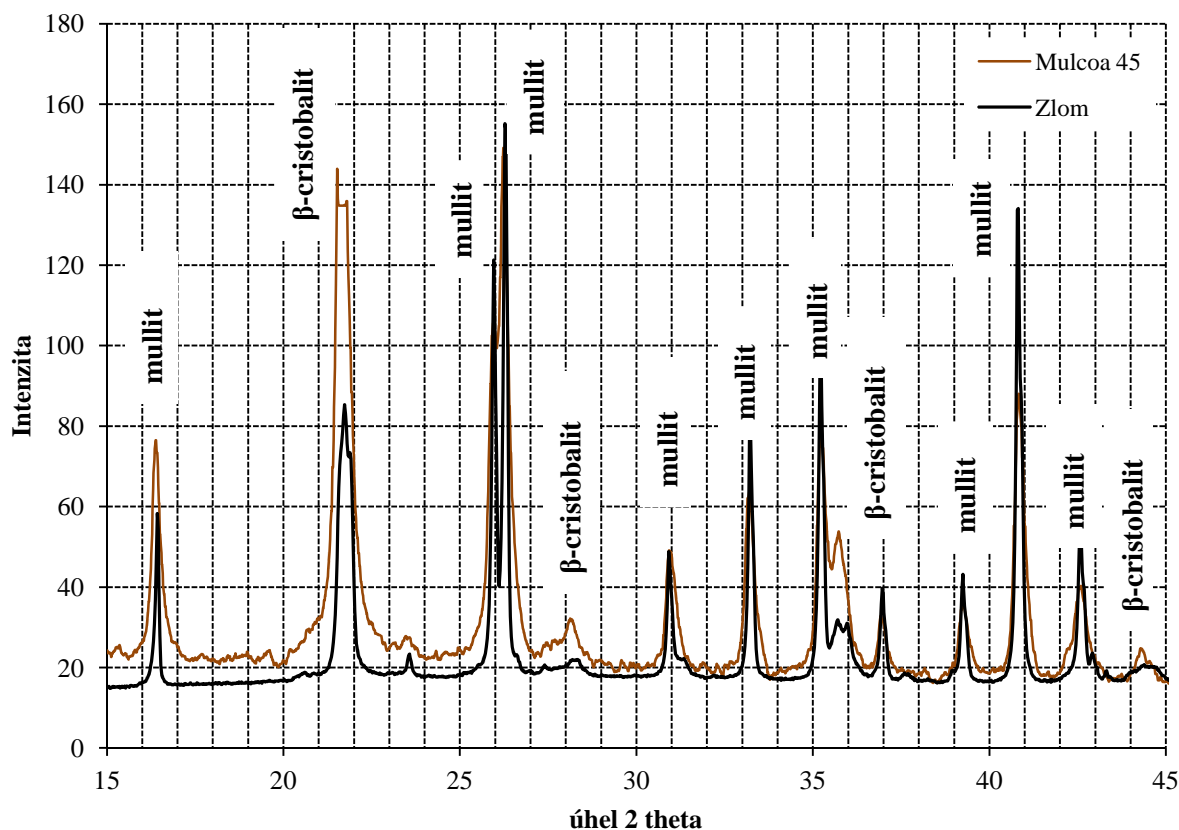
Kriterium	Ostřivo					
	Mulcoa 45	Clayrac 47N	ŠCH 44	A111 VSS	Zlom AM48 černý	Zlom AM48 světlý
Průměrná velikost pórů [μm]	81,839	69,313	0,1439	0,0183	2,228	4,813



Graf 1: Distribuce pórů v ostřivech

- **Mineralogické složení**

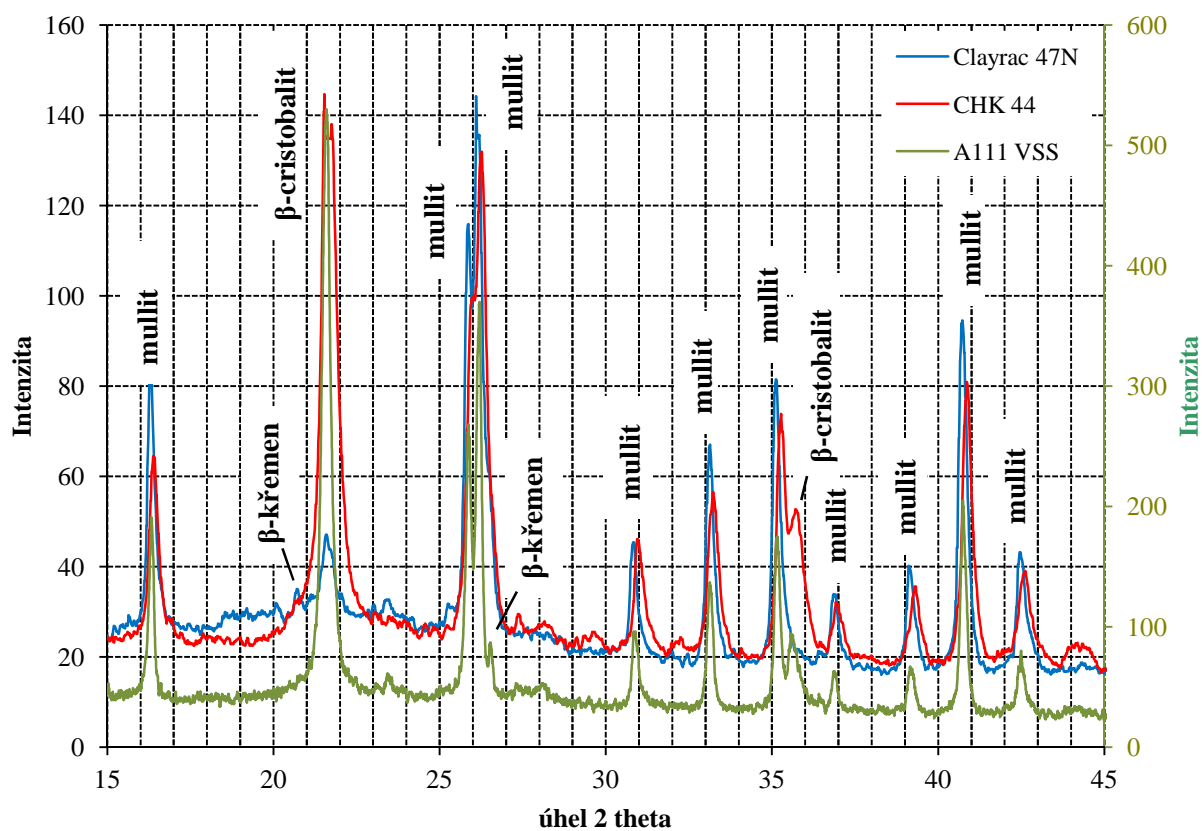
Mineralogické složení použitých ostřiv bylo zjišťováno prostřednictvím rentgenové difrakční analýzy, jejíž postup je popsán v metodice práce (kapitola 8). Ostřiva Mulcoa 45 a zlom obsahují minerály mullit a β -cristobalit. Ostatní ostřiva – Clayrac 47N, CHK 44 a A111 VSS – se skládají z mullitu, β -cristobalitu a β -křemene. Rozdíl v ostřivech je tedy v obsahu β -křemene. V ostřivech je i různé množství β -cristobalitu. Zatímco pík v úhlu 21,75 je u ostřiv CHK 44 a A111 VSS vysoký, u ostřiva Clayrac 47N není příliš výrazný. I pík β -cristobalitu v úhlu 35,85 je u ostřiv CHK44 a A111 VSS viditelný, ale u Clayracu 47N se již nevyskytuje. Toto ostřivo má naopak výraznější píky mullitu než ostřiva CHK44 a A111 VSS. Intenzita píků β -cristobalitu v ostřivu Mulcoa 45 je větší než v zlomu.



Graf 2: Mineralogické složení ostřiva Mulcoa 45 a Zlomu

Tabulka 5: Mineralogické složení ostřiva Mulcoa 45 a Zlomu

Pík	Úhel 2θ	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Intenzita	Minerál
1	16,43	0,5401	70	mullit
2	21,75	0,4092	100	β-cristobalit
3	25,98	0,3437	90	mullit
4	26,36	0,3386	100	mullit
5	28,12	0,3162	12	β-cristobalit
6	30,97	0,2892	70	mullit
7	33,22	0,2696	80	mullit
8	35,37	0,2540	90	mullit
9	35,85	0,2506	18	β-cristobalit
10	39,25	0,2296	80	mullit
11	40,92	0,2204	90	mullit
12	42,52	0,2125	80	mullit
13	44,43	0,2038	3	β-cristobalit



Graf 3: Mineralogické složení ostřiv Clayrac 47N, CHK 44 a A111 VSS

Tabulka 6: Mineralogické složení ostřiv Clayrac 47N, CHK 44 a A111 VSS

Pík	Úhel 2 θ	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Intenzita	Minerál
1	16,43	0,5401	70	mullit
2	20,70	0,4287	35	β -křemen
3	21,75	0,4092	100	β -cristobalit
4	25,98	0,3437	90	mullit
5	26,36	0,3386	100	mullit
6	26,60	0,3349	100	β -křemen
7	30,97	0,2892	70	mullit
8	33,22	0,2696	80	mullit
9	35,37	0,2540	90	mullit
10	35,85	0,2506	18	β -cristobalit
11	37,00	0,2428	12	mullit
12	39,25	0,2296	80	mullit
13	42,52	0,2125	80	mullit
14	44,43	0,2038	20	mullit

9.1.2 Pojiva

Kaolín Sla – jíl dodávaný firmou Sedlecký kaolín, obsahuje pouze do 0,3 % částic větších než 0,063 mm.

Jíl B1 – je žárovzdorný vazný kaolinitický jíl, má dobrou slínavost, vysokou vaznost a pevný hutný střep po výpalu. Obsah částic větších než 0,063 mm je menší než 0,5 %.

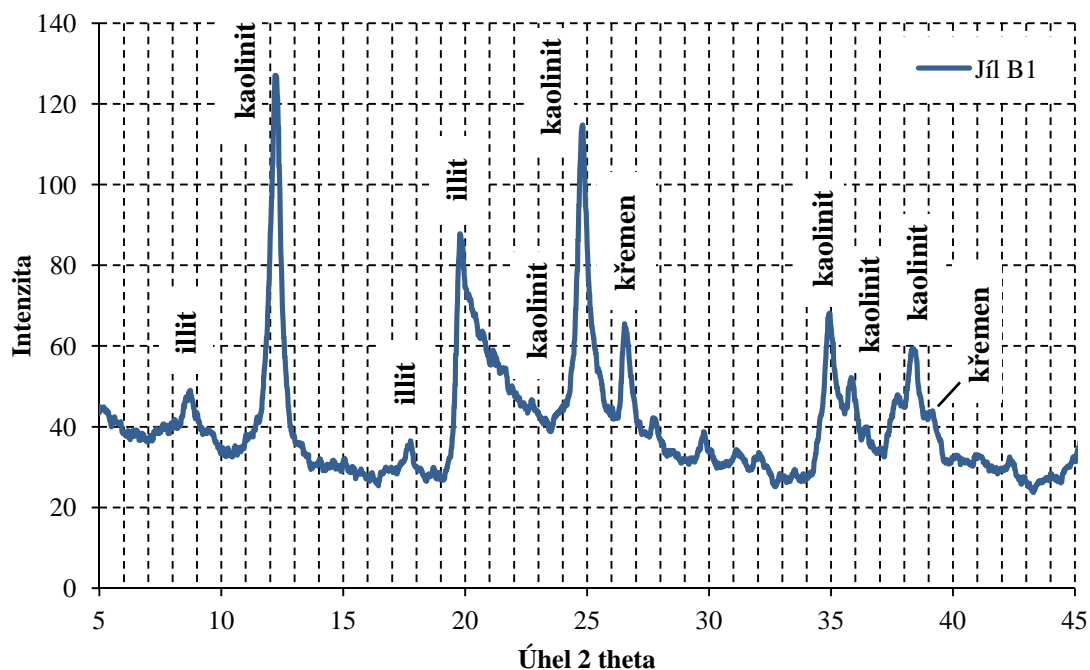
- Chemické složení**

Tabulka 7: Chemické složení pojiv jílu B1 a kaolínu Sla

Chemické složení	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Alkálie	ZŽ
Jíl B1	49,20	34,20	1,10	0,70	0,80	0,20	1,90	11,25
Kaolín Sla	47,30	37,58	0,90	0,25	0,65	0,05	0,77	12,50

- Mineralogické složení**

Jíl B1 obsahuje minerály kaolinit, illit, slídu a malé množství křemene. Kaolín Sla obsahuje téměř 95% kaolinitu a malé procento křemene a živce.



Graf 4: Mineralogické složení jílu B1

Tabulka 8: Mineralogické složení jílu B1

Pík	Úhel 2θ	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Intenzita	Minerál
1	8,72	1,0160	100	illit
2	12,21	0,7240	100	kaolinit
3	17,75	0,5007	40	illit
4	19,77	0,4502	60	illit
5	22,73	0,3914	60	kaolinit
6	24,77	0,3602	90	kaolinit
7	26,54	0,3361	100	křemen
8	34,94	0,2568	60	kaolinit
9	35,82	0,2506	50	kaolinit
10	38,36	0,2341	100	kaolinit
11	39,03	0,2307	12	křemen

9.1.3 Přísady

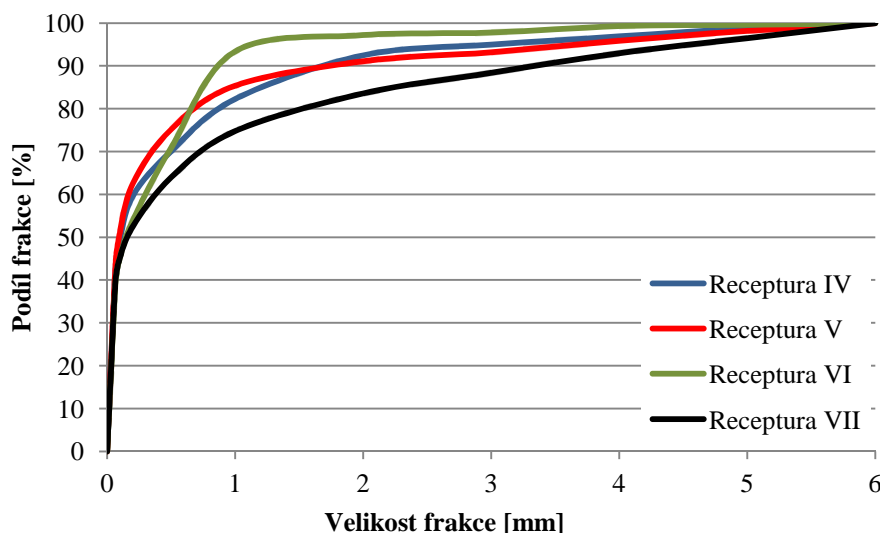
Kerphalit – obchodní název andalusitu, orthorombický Al_2SiO_5 , jedná se o odprašky. Používá se jako korekční surovina pro stabilizaci objemových změn v průběhu výpalu.

Kyanit – trojklonný Al_2SiO_5 , používá se rovněž pro stabilizaci objemových změn v průběhu výpalu. Je to jemnozrnná složka.

9.2 Návrh receptur

Pro přípravu zkušebních vzorků byly použity čtyři druhy mullitických ostřiv, která se lišila svojí objemovou hmotností, pórovitostí i mineralogickým složením (viz kapitola 9.1). Jako pojivo byl použitý žárovzdorný jíl a kaolín, a do surovinové směsi byly přidány další přísady.

Receptury byly navrženy tak, aby se svojí zrnitostí blížily křivce zrnitosti podle Fullera. Křivky zrnitosti receptur IV až VII jsou zobrazeny v grafu 4. Druhým hlediskem bylo chemické složení navržených receptur, jejichž chemismus měl co nejvíce odpovídat mullitu.



Graf 5: Křivky zrnitosti receptur se zlomem

Složení jednotlivých receptur je identické, liší se pouze použitým ostřivem, které svými vlastnostmi ovlivňuje konečné vlastnosti vysocehlinitých žárovzdorných výrobků. Nové receptury s ostřivy Clayrac 47N, CHK 44 a A111VSS jsou porovnávány s recepturou s ostřivem Mulcoa 45, nyní používanou ve výrobě.

Standard obsahuje pouze ostřivo Mulcoa 45 ve čtyřech frakcích, celkový podíl tohoto ostřiva je 75,25 % z celé surovinové směsi. V receptuře I je použité ostřivo Clayrac 47N rovněž ve čtyřech frakcích a jeho podíl je 75,25 %. Receptura II se skládá z 60 % ostřiva CHK 44 a 15,25 % ostřiva Mulcoa 45 frakce 0 – 0,09 mm. Receptura III obsahuje rovněž

jemný podíl ostřiva Mulcoa 45 a 60 % je tvořeno ostřivem A111 VSS v třech různých frakcích.

Tabulka 9: Navržené receptury vysocehlinitých žárovzdorných materiálů

Standard - MULCOA 45			Receptura I - CLAYRAC 47 N		
<i>Suroviny</i>	<i>Frakce [mm]</i>	<i>Složení [%]</i>	<i>Suroviny</i>	<i>Frakce [mm]</i>	<i>Složení [%]</i>
MULCOA 45	3 - 6	15	Clayrac 47 N	3 - 6	15
MULCOA 45	1 - 3	25	Clayrac 47 N	1 - 3	25
MULCOA 45	0 - 1	20	Clayrac 47 N	0 - 1	20
MULCOA 45	< 0,09	15,25	Clayrac 47 N	< 0,09	15,25
Kerphalit	< 0,16.10 ⁻³	6,25	Kerphalit	< 0,16.10 ⁻³	6,25
Kyanit		6	Kyanit		6
SIa		7,5	SIa		7,5
Jíl B1		5	Jíl B1		5
Voda		5	Voda		5

Receptura II - CHK 44			Receptura III - A111 VSS		
<i>Suroviny</i>	<i>Frakce [mm]</i>	<i>Složení [%]</i>	<i>Suroviny</i>	<i>Frakce [mm]</i>	<i>Složení [%]</i>
CHK 44	3 - 6	15	A111VSS	3 - 6	15
CHK 44	1 - 3	25	A111VSS	1 - 3	25
CHK 44	0 - 1	20	A111VSS	0 - 1	20
MULCOA 45	< 0,09	15,25	MULCOA 45	< 0,09	15,25
Kerphalit	< 0,16.10 ⁻³	6,25	Kerphalit	< 0,16.10 ⁻³	6,25
Kyanit		6	Kyanit		6
SIa		7,5	SIa		7,5
Jíl B1		5	Jíl B1		5
Voda		5	Voda		5

Protože cílem diplomové práce bylo snížit surovinové náklady na výrobu, byla jedna frakce vysocehlinitého ostřiva (0 – 6 mm) nahrazena odpadním materiálem z vysocehlinitých tvarovek AM48. Proto byly navrženy další čtyři receptury, obsahující tento druhotní materiál.

Receptura IV je složena z 30 % Zlomu, 34 % ostřiva A111 VSS a 11,25 % Mulcoa 45. Receptura V obsahuje až 54 % Zlomu, který je doplněn 10 % ostřiva A111 VSS a 11,25 % Mulcoa 45. V Receptuře VI je pouze 10 % Zlomu a 65,25 % je tvořeno třemi frakcemi ostřiva Mulcoa 45. Receptura VII je složena z 54 % Zlomu a 22,25 % ostřiva Mulcoa 45.

Ostatní složky surovinové směsi se v recepturách obsahujících zlom nezměnily, surovinové směsi obsahují stejné procento a druh pojiv i přísad ve všech osmi navržených recepturách.

Tabulka 10: Navržené receptury vysocehlinitých žárovzdorných materiálů se zlomem

Receptura IV - Zlom			Receptura V - Zlom		
<i>Suroviny</i>	<i>Frakce [mm]</i>	<i>Složení [%]</i>	<i>Suroviny</i>	<i>Frakce [mm]</i>	<i>Složení [%]</i>
Zlom AM	0 - 6	30	Zlom AM	0 - 6	54
A111 VSS	1 - 3	14	A111 VSS	1 - 3	-
A111 VSS	0 - 1	20	A111 VSS	0 - 1	10
MULCOA 45	< 0,09	11,25	MULCOA 45	< 0,09	11,25
Kerphalit	< 0,16.10 ⁻³	6,25	Kerphalit	< 0,16.10 ⁻³	6,25
Kyanit		6	Kyanit		6
SIa		7,5	SIa		7,5
Jíl B1		5	Jíl B1		5
Voda		5	Voda		5

Receptura VI - Zlom			Receptura VII - Zlom		
<i>Suroviny</i>	<i>Frakce [mm]</i>	<i>Složení [%]</i>	<i>Suroviny</i>	<i>Frakce [mm]</i>	<i>Složení [%]</i>
Zlom AM	0 - 6	10	Zlom AM	0 - 6	54
MULCOA 45	1 - 3	26	MULCOA 45	1 - 3	-
MULCOA 45	0 - 1	28	MULCOA 45	0 - 1	10
MULCOA 45	< 0,09	11,25	MULCOA 45	< 0,09	11,25
Kerphalit	< 0,16.10 ⁻³	6,25	Kerphalit	< 0,16.10 ⁻³	6,25
Kyanit		6	Kyanit		6
SIa		7,5	SIa		7,5
Jíl B1		5	Jíl B1		5
Voda		5	Voda		5

9.3 Příprava zkušebních těles

Zkušební tělesa byla vyrobena ve spolupráci s firmou P-D Refractories CZ a.s. Velké Opatovice. Podle navržených receptur byly naváženy suroviny a namíchány surovinové směsi. Ty byly následně míchány v laboratorní míchačce. Nejdříve se pracovní směs homogenizovala za sucha 3 minuty, a poté do ní byla přidána voda a v míchání se pokračovalo další 3 minuty. Z každé takto připravené směsi byly vylisovány kvádry o rozměru 100x100x60 mm (10 kusů) a zkušební tělesa ve tvaru válečku o průměru 5 mm a výšce 5 mm (6 kusů), tlakem 30 MPa v hydraulickém lisu.

Vyrobené vzorky byly označeny žárovzdornou barvou a vysušeny v sušárně při teplotě 110°C do konstantní hmotnosti. Před samotným výpalem byla ještě všechna zkušební tělesa zvážena a změřena. Schéma výroby zkušebních těles je zobrazeno na obrázku 19.

Vážení surovin

- Ostřiva: Mulcoa 45, Clayrac 47N, ŠCH 44, A111 VSS, Zlom
- Pojiva: Jíl B1, Kaolín SIa
- Přísady: Kephalit, Kyanit

Homogenizace za sucha

- přidání vody

Lisování 30 N.mm⁻²

- Válečky
- Kvádre

Sušení při teplotě (110 ± 5)°C

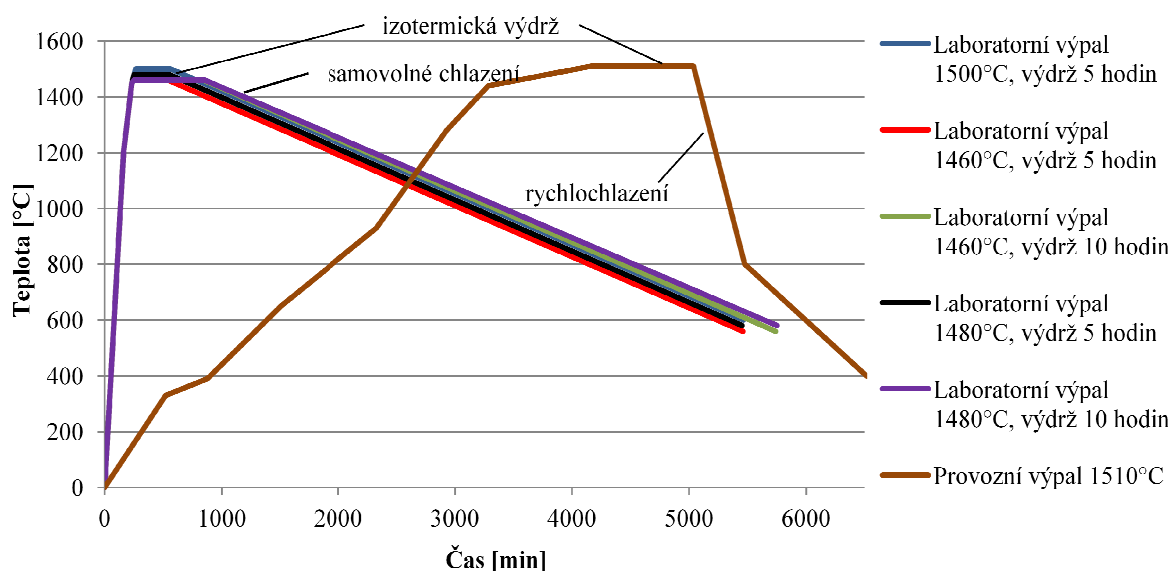
Výpal

- provozní výpal: 1510°C
- laboratorní výpal: 1460°C (výdrž 5 a 10 hodin), 1480°C (výdrž 5 a 10 hodin) a 1500°C (výdrž 5 hodin)

Obrázek 18: Schéma přípravy zkušebních těles**Tabulka 11: Hmotnost výlisků a výsušků a vlhkost pracovní hmoty**

Receptura	Hmotnost výlisku	Hmotnost výsušku	Vlhkost pracovní hmoty
	[g]	[g]	[%]
Standard	1500,00	1432,98	4,68
Receptura I	1500,00	1433,01	4,67
Receptura II	1503,00	1436,10	4,66
Receptura III	1499,00	1427,80	4,99
Receptura IV	1495,60	1411,62	5,95
Receptura V	1499,33	1417,80	5,75
Receptura VI	1507,55	1425,89	5,73
Receptura VII	1503,77	1424,96	5,53

Výpal části zkušebních těles prvních čtyř receptur probíhal v tunelové peci ve Velkých Opatovicích při provozním výpalu 1510°C, část vzorků byla vypálena při teplotě 1500°C v laboratorní peci na Ústavu THD fakulty stavební. Výpal receptur IV až VII probíhal v laboratorních podmínkách při teplotách 1460 a 1480°C s výdrží 5 a 10 hodin a v provozních podmínkách při teplotě 1510°C.



Graf 6: Pálící křivky

Vypálené vzorky byly opět zváženy a změřeny a byly na nich provedené fyzikálně-mechanické zkoušky, viz metodika práce na straně 34.



Obrázek 19: Vypálená zkušební tělesa

10 Výsledky prováděných experimentů

Na zkušebních tělesech byla stanovena objemová hmotnost, nasákavost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota, pevnost v tlaku za studena, únosnost v žáru, distribuce velikosti pórů, mineralogické a chemické složení. Některé vzorky byly pozorovány na optickém mikroskopu.

10.1 Kritéria hutnosti

Objemová hmotnost byla stanovena jak měřením a vážením, tak hydrostatickým vážením, a u vybraných vzorků byla také stanovena i vysokotlakou rtuťovou porozimetrií. Porovnání těchto objemových hmotností je v tabulce 13.

Zdánlivá hustota, nasákavost a pórovitost všech zkušebních vzorků je uvedena v tabulce číslo 14.

V tabulkách a grafech v kapitolách 10. Výsledky prováděných experimentů a 11. Diskuze výsledků, jsou receptury označovány již pouze čísly, nikoliv jejich složením. Proto je zde uvedena přehledná tabulka (Tabulka č. 12) s označením receptur a druhem ostřiv a v recepturách se zlomem i s procentuálním množstvím ostřiv, které obsahují.

Tabulka 12: Převodní tabulka

Označení receptury	Složení receptury
Standard	Mulcoa 45
Receptura I	Clayrac 47N
Receptura II	CHK 44
Receptura III	A111 VSS
Receptura IV	30 % Zlom + 34 % A111 VSS
Receptura V	54 % Zlom + 10 % A111 VSS
Receptura VI	10 % Zlom + 54 % Mulcoa 45
Receptura VII	54 % Zlom + 10 % Mulcoa 45

Tabulka 13: Objemové hmotnosti zkušebních těles zjištěné různými metodami

	Teplota	Výdrž	Metoda zkoušení	Standard	Receptura I	Receptura II	Receptura III	Receptura IV	Receptura V	Receptura VI	Receptura VII
Laboratorní výpal	1460°C	5 hodin	MV	-	-	-	-	2205	2205	2241	2205
			HV	-	-	-	-	2102	2111	2138	2137
			VRP	-	-	-	-	-	2225	-	-
		10 hodin	MV	-	-	-	-	2219	2207	2253	2209
			HV	-	-	-	-	2134	2126	2188	2150
			VRP	-	-	-	-	-	2248	-	2232
	1480°C	5 hodin	MV	-	-	-	-	2230	2210	2255	2208
			HV	-	-	-	-	2176	2139	2201	2147
			VRP	-	-	-	-	-	2273	-	-
		10 hodin	MV	-	-	-	-	2235	2215	2271	2236
			HV	-	-	-	-	2196	2152	2224	2191
			VRP	-	-	-	-	-	2234	-	2286
	1500°C	5 hodin	MV	2336	2316	2243	2234	-	-	-	-
			HV	2258	2326	2283	2220	-	-	-	-
			VRP	2315	2392	2388	2278	-	-	-	-
Provozní výpal	1510°C		MV	2369	2326	2250	2254	2255	2229	2280	2243
			HV	2282	2340	2300	2250	2210	2260	2270	2260
			VRP	2322	-	-	-	-	-	-	-



Obrázek 20: Zkušební vzorky připravené pro hydrostatické vážení

Tabulka 14: Zdánlivá hustota, nasákavost a zdánlivá pórovitost zkušebních vzorků

Receptura	Teplota výpalu	Výdrž	ZH	NV	PZ
			[kg.m ⁻³]	[%]	[%]
Standard	1500°C	5 hodin	2641	7,8	17,2
	1510°C	14 hodin	2687	6,9	15,6
Receptura I	1500°C	5 hodin	2770	7,0	16,4
	1510°C	14 hodin	2812	6,1	14,4
Receptura II	1500°C	5 hodin	2742	6,9	15,9
	1510°C	14 hodin	2783	6,5	15,1
Receptura III	1500°C	5 hodin	2695	7,8	17,4
	1510°C	14 hodin	2732	7,1	16,0
Receptura IV	1460°C	5 hodin	2688	9,5	20,3
		10 hodin	2707	8,4	18,6
	1480°C	5 hodin	2722	9,3	20,5
		10 hodin	2725	7,9	17,8
	1510°C	14 hodin	2736	9,0	19,6
Receptura V	1460°C	5 hodin	2727	10,5	22,5
		10 hodin	2778	10,0	21,8
	1480°C	5 hodin	2788	9,8	21,4
		10 hodin	2791	9,5	20,5
	1510°C	14 hodin	2898	8,5	19,2
Receptura VI	1460°C	5 hodin	2709	9,0	19,9
		10 hodin	2785	8,9	19,5
	1480°C	5 hodin	2791	8,8	19,7
		10 hodin	2795	8,3	18,8
	1510°C	14 hodin	2837	8,4	19,1
Receptura VII	1460°C	5 hodin	2795	10,5	22,8
		10 hodin	2802	9,9	21,6
	1480°C	5 hodin	2822	10,0	21,9
		10 hodin	2831	9,5	21,1
	1510°C	14 hodin	2900	8,7	19,7

Legenda:

ZH – zdánlivá hustota [kg.m^{-3}]

NV – nasákavost [%]

PZ – zdánlivá pórovitost [%]

10.2 Pevnost v tlaku za studena

Tabulka 15: Pevnost v tlaku za studena zkušebních vzorků

Receptura	Teplota výpalu	Výdrž	Ø Plocha vzorku	Ø Zatížení	Ø Pevnost v tlaku
			[mm^2]	[kN]	[N.mm^{-2}]
Standard	1500°C	5 hodin	9985,67	697	69,8
	1510°C	14 hodin	9988,15	843	84,4
Receptura I	1500°C	5 hodin	9978,54	747	74,9
	1510°C	14 hodin	9896,38	804	81,2
Receptura II	1500°C	5 hodin	9956,88	608	61,1
	1510°C	14 hodin	9992,98	674	67,4
Receptura III	1500°C	5 hodin	9963,95	571	57,3
	1510°C	14 hodin	9968,73	855	85,8
Receptura IV	1460°C	5 hodin	9954,10	588	59,1
		10 hodin	9992,94	842	84,2
	1480°C	5 hodin	9963,43	945	94,8
		10 hodin	9914,24	1015	102,5
	1510°C	14 hodin	9987,89	1031	103,2
Receptura V	1460°C	5 hodin	9950,07	678	68,1
		10 hodin	9981,93	867	86,9
	1480°C	5 hodin	9972,38	838	84,0
		10 hodin	9985,93	933	93,4
	1510°C	14 hodin	9893,72	1220	123,3
Receptura VI	1460°C	5 hodin	9972,52	608	60,9
		10 hodin	9992,41	891	89,1
	1480°C	5 hodin	10003,32	867	86,6
		10 hodin	9993,93	926	92,6
	1510°C	14 hodin	9895,22	981	99,2
Receptura VII	1460°C	5 hodin	9936,10	770	77,5
		10 hodin	10008,93	830	82,9
	1480°C	5 hodin	9983,44	893	89,4
		10 hodin	9973,48	1013	101,5
	1510°C	14 hodin	9943,00	1136	114,3

10.3 Únosnost v žáru

Tabulka 16: Únosnost v žáru

Únosnost v žáru [°C]	Standard	Rec. I	Rec. II	Rec. III	Rec. IV	Rec. V	Rec. VI	Rec. VII
$T_{0,5}$	1500	1488	1456	1431	1489	1498	1517	1538
$T_{1,0}$	-	1522	1500	1482	1516	1529	1542	1566

Legenda:

$T_{0,5}$ – změna délky o 0,5 %

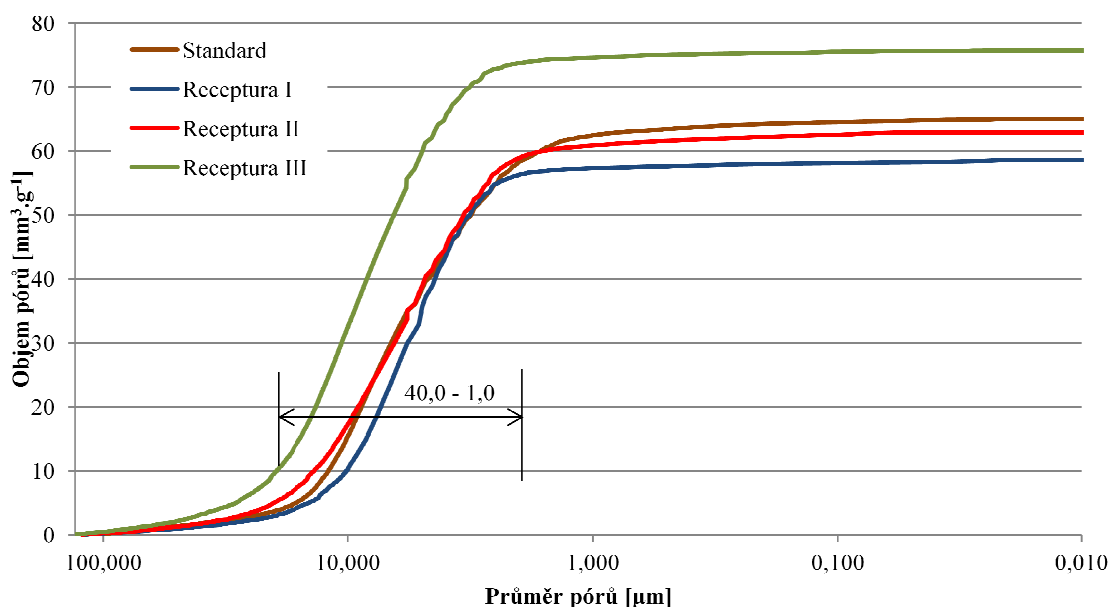
$T_{1,0}$ – změna délky o 1,0 %

10.4 Distribuce velikosti pórů

Distribuce pórů je u všech sledovaných vzorků podobná, vzorky obsahují hlavně póry o velikosti od 1 do 40 μm . Póry menší než 1 μm se v materiálu téměř nevyskytují. Největší obsah pórů má zkušební vzorek obsahující ostrívo A111 VSS, ale rozdíl mezi objemy pórů všech vzorků je malý.

Tabulka 17: Hodnoty zjištěné vysokotlakou rtuťovou porozimetrií

Kriterium	Receptura			
	Standard	Receptura I	Receptura II	Receptura III
Průměrná velikost pórů [μm]	9,232	5,275	5,345	10,184



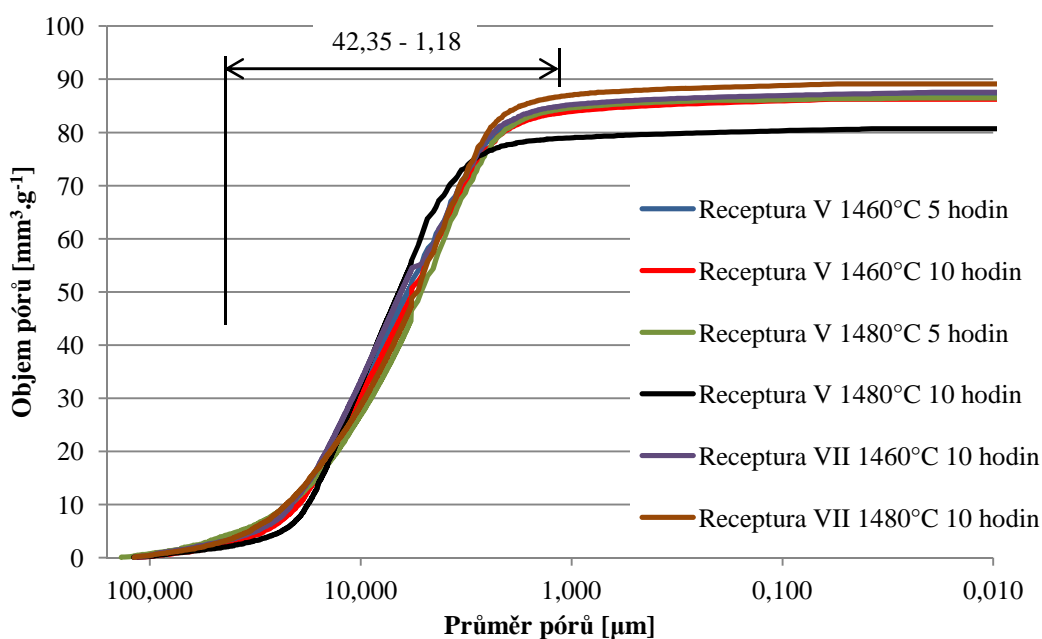
Graf 7: Distribuce pórů v standardu a recepturách I až III

Z receptur obsahujících zlom, byly vysokotlakou rtuťovou porozimetrií zkoušeny pouze vzorky receptury V, vypálené v laboratorních podmínkách při teplotě 1460 a 1480 °C a s izotermickou výdrží 5 a 10 hodin, a vzorky receptury VII, vypálené s výdrží 10 hodin při teplotách 1460 a 1480 °C.

Distribuce pórů i u těchto zkušebních těles je téměř stejná, největší zastoupení mají póry o velikosti 1,18 až 42,35 μm . Póry menší než 1,18 μm se zde již nevyskytují.

Tabulka 18: Hodnoty zjištěné vysokotlakou rtuťovou porozimetrií

Kriterium	Průměrná velikost pórů [μ]			
	1460 °C		1480 °C	
Výdrž	5 hodin	10 hodin	5 hodin	10 hodin
Receptura V	6,212	6,267	3,924	5,275
Receptura VII	-	9,176	-	3,592

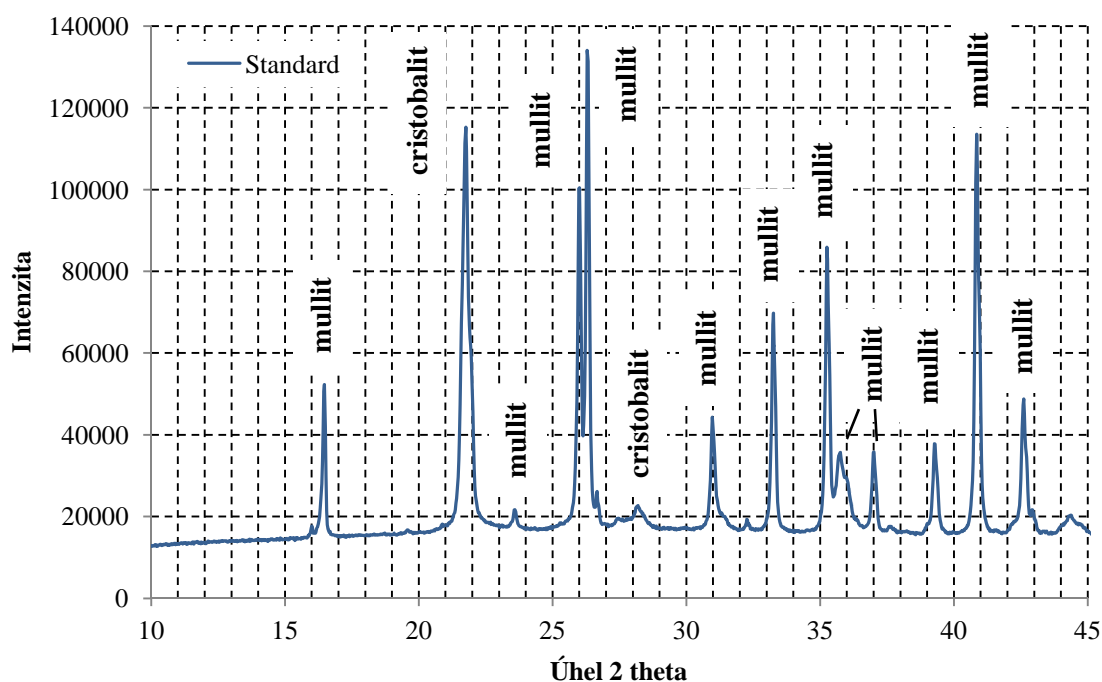


Graf 8: Distribuce pórů v recepturách V a VII

10.5 Mineralogické složení

Standard a receptury I a III, obsahující ostřivo Mulcoa 45, Clayrac 47N a A111 VSS, mají výhodnější mineralogické složení než receptura II, obsahující ostřivo CHK 44. Rentgenogram standardu a receptur I a III, jsou téměř totožné, hlavní složkou těchto šamotů

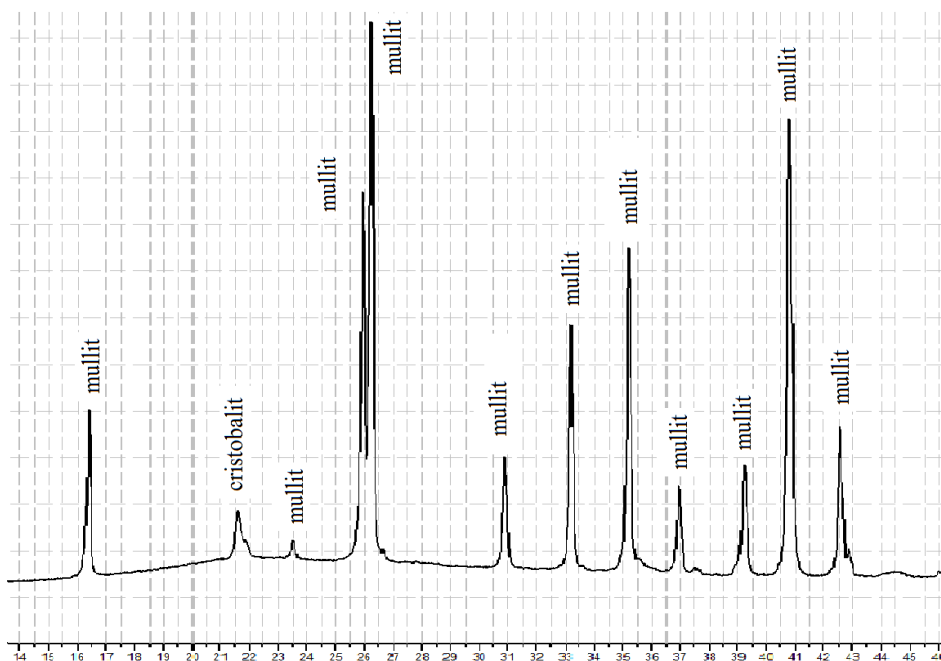
je mullit a obsahují i menší množství cristobalitu. Receptura II je složená z mullitu, cristobalitu a obsahuje i β -křemen.



Graf 9: Mineralogické složení Standardu

Tabulka 19: Mineralogické složení Standardu

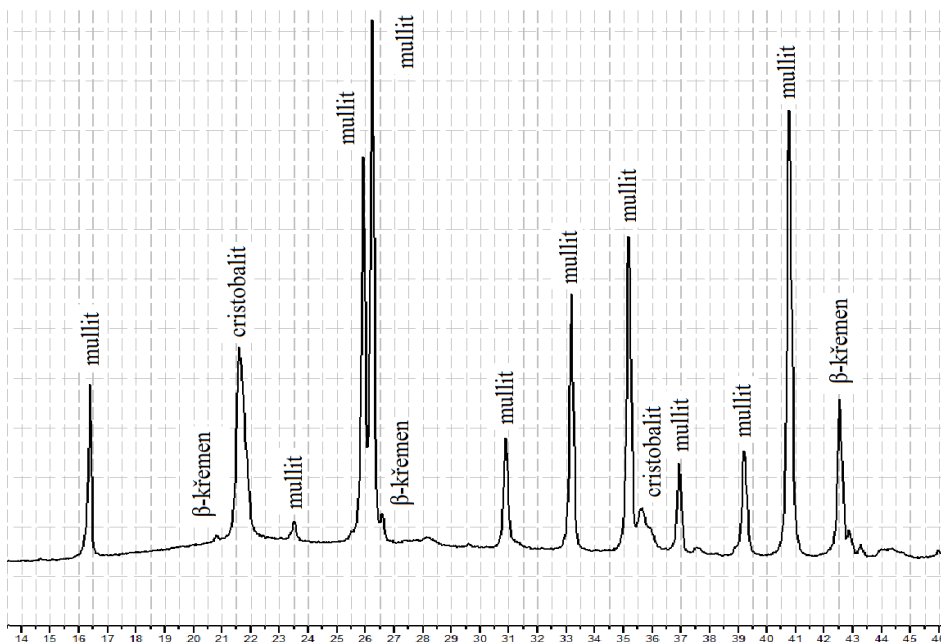
Pík	Úhel 2 θ	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Intenzita [%]	Minerál
1	16,49	0,5335	70	mullit
2	21,67	0,4092	100	cristobalit
3	23,51	0,3767	20	mullit
4	26,00	0,3424	90	mullit
5	26,48	0,3373	100	mullit
6	28,26	0,3151	12	cristobalit
7	30,86	0,2883	70	mullit
8	33,39	0,2688	80	mullit
9	35,32	0,2533	90	mullit
10	35,78	0,2513	90	mullit
11	36,98	0,2428	60	mullit
12	39,22	0,2296	80	mullit
13	40,96	0,2204	90	mullit
14	42,50	0,2125	80	mullit



Graf 10: Mineralogické složení receptur I a III

Tabulka 20: Mineralogické složení receptur I a III

Pík	Úhel 2θ	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Intenzita [%]	Minerál
1	16,49	0,5335	70	mullit
2	21,67	0,4092	100	cristobalit
3	23,51	0,3767	20	mullit
4	26,00	0,3424	90	mullit
5	26,48	0,3373	100	mullit
6	30,86	0,2883	70	mullit
7	33,39	0,2688	80	mullit
8	35,32	0,2533	90	mullit
9	36,98	0,2428	60	mullit
10	39,22	0,2296	80	mullit
11	40,96	0,2204	90	mullit
12	42,50	0,2125	80	mullit



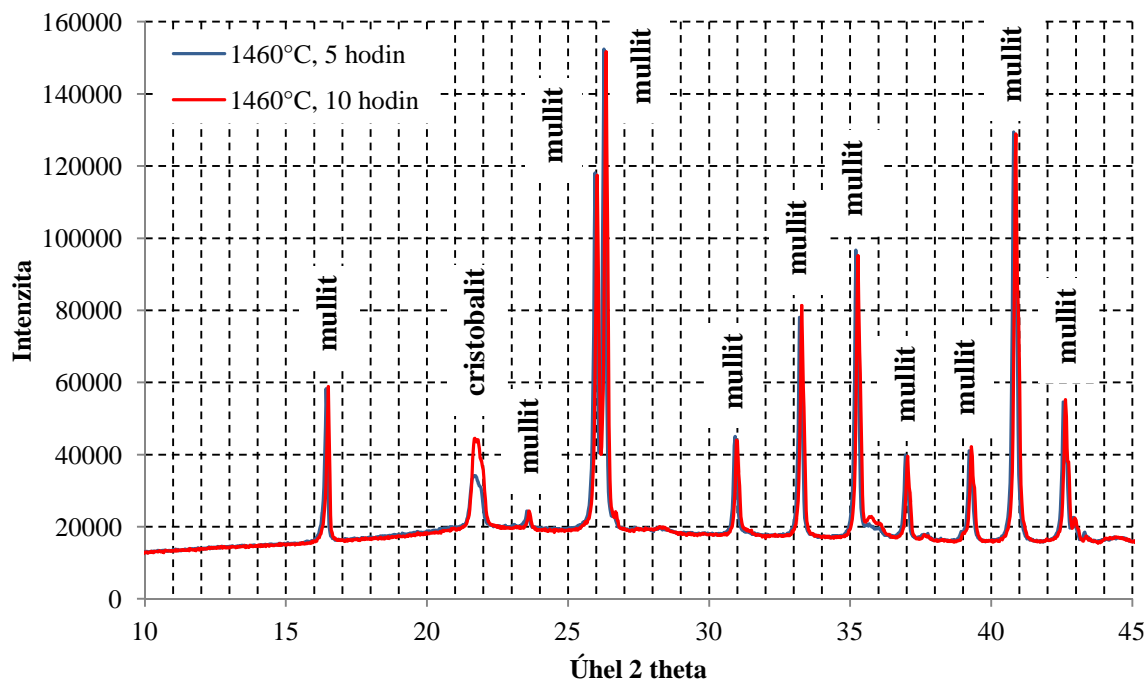
Graf 11: Mineralogické složení receptury II

Tabulka 21: Mineralogické složení receptury II

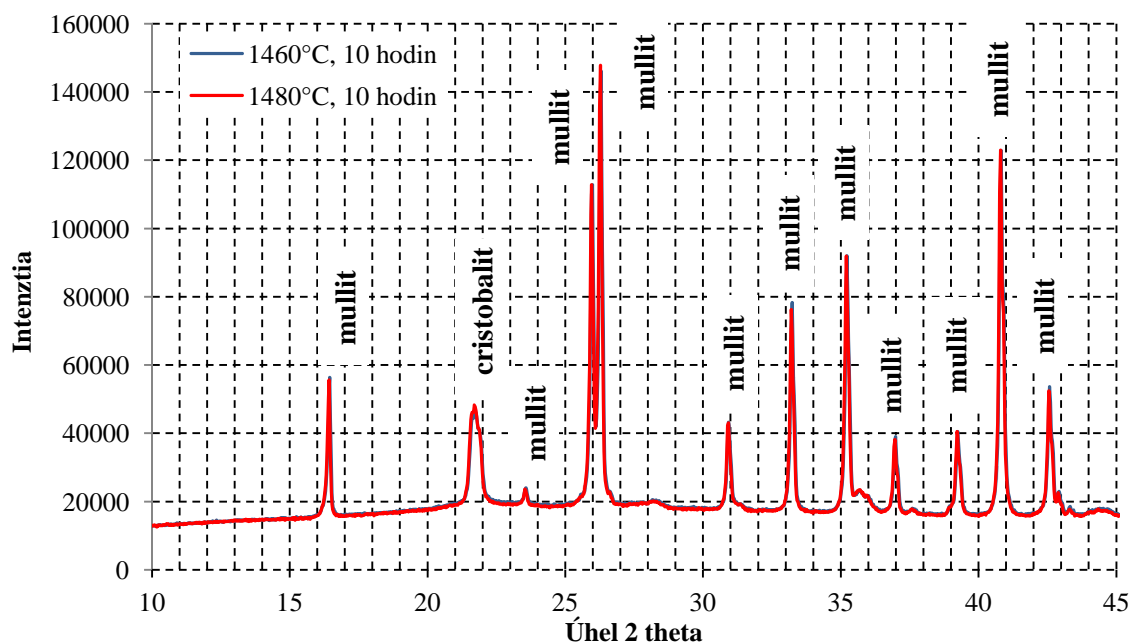
Pík	Úhel 2θ	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Intenzita [%]	Minerál
1	16,49	0,5335	70	mullit
2	20,85	0,4267	35	β-křemen
3	21,72	0,4092	100	cristobalit
4	23,51	0,3783	20	mullit
5	26,00	0,3424	90	mullit
6	26,48	0,3373	100	mullit
7	26,55	0,3361	100	β-křemen
8	30,86	0,2883	70	mullit
9	33,39	0,2688	80	mullit
10	35,32	0,2533	90	mullit
11	35,67	0,2520	18	cristobalit
12	36,98	0,2428	60	mullit
13	39,22	0,2296	80	mullit
14	40,96	0,2204	90	mullit
15	42,50	0,2125	9	β-křemen

Mineralogické složení vzorků není ovlivněné teplotou výpalu ani délkou výdrže. V grafu 12 je srovnání receptury V vypálené při teplotě 1460 °C s délkou výdrže 5 a 10 hodin

a v grafu 13 je srovnání receptury VII vypálené při teplotách 1460 °C a 1480 °C s délkou výdrže 10 hodin. Obě tyto receptury obsahují 54 % Zlomu a získané rentgenogramy těchto vzorků jsou identické. Jejich hlavní složkou je minerál mullit a v menší míře obsahují i minerál cristobalit.



Graf 12: Mineralogické složení receptury V



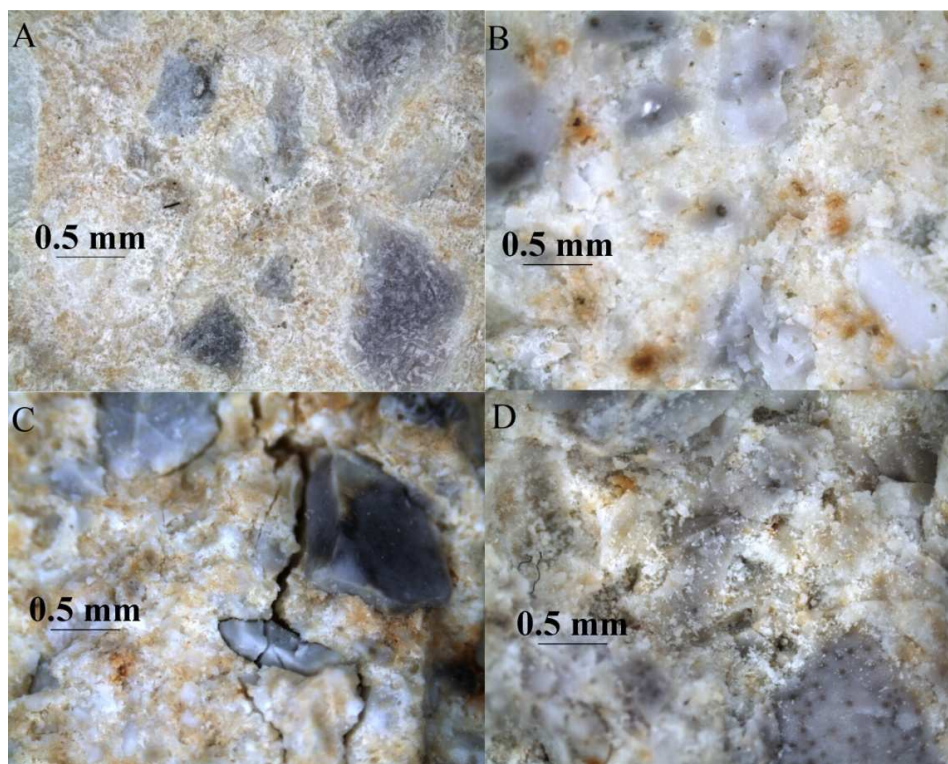
Graf 13: Mineralogické složení receptury VII

Tabulka 22: Mineralogické složení receptury V a VII

Pík	Úhel 2θ	Mezirovinná vzdálenost [nm]	Intenzita [%]	Minerál
1	16,49	0,5335	70	mullit
2	21,67	0,4092	100	cristobalit
3	23,51	0,3767	20	mullit
4	26,00	0,3424	90	mullit
5	26,48	0,3373	100	mullit
6	30,86	0,2883	70	mullit
7	33,39	0,2688	80	mullit
8	35,32	0,2533	90	mullit
9	36,98	0,2428	60	mullit
10	39,22	0,2296	80	mullit
11	40,96	0,2204	90	mullit
12	42,50	0,2125	80	mullit

10.6 Mikroskopický popis materiálu

Vzorky byly pozorovány po zkoušce pevnosti v tlaku pod mikroskopem v různých stupních zvětšení. Na snímcích standardu (obr. 22 A) je viditelné rozhraní mezi zrny ostřiva a matrixem, které v některých částech již zaniká. Materiál byl pozorován před zkouškou pevnosti v tlaku, proto se zde neobjevují trhliny. Na zkušebním vzorku, obsahujícím ostřivo Clayrac 47N (obr. 22 B), jsou viditelné póry v zrnech ostřiva, a rozhraní mezi zrny a matrixem, ve kterém vznikly po zkoušce pevnosti v tlaku trhliny. V materiálu obsahujícím ostřivo CHK 44 (obr. 22 C) jsou zrna oddělená od matrixu, praskliny vzniklé po zkoušce pevnosti v tlaku mají šířku 0,03 až 0,12 mm. V zkušebních vzorcích obsahujících ostřivo A111 VSS (obr. 22 D) se objevuje sklovitá fáze a část materiálu je přeměněna. Po zkoušce pevnosti v tlaku vznikl lasturnatý lom.



Obrázek 21: Textura zkušebních vzorků – zvětšení 7x

10.7 Chemické složení

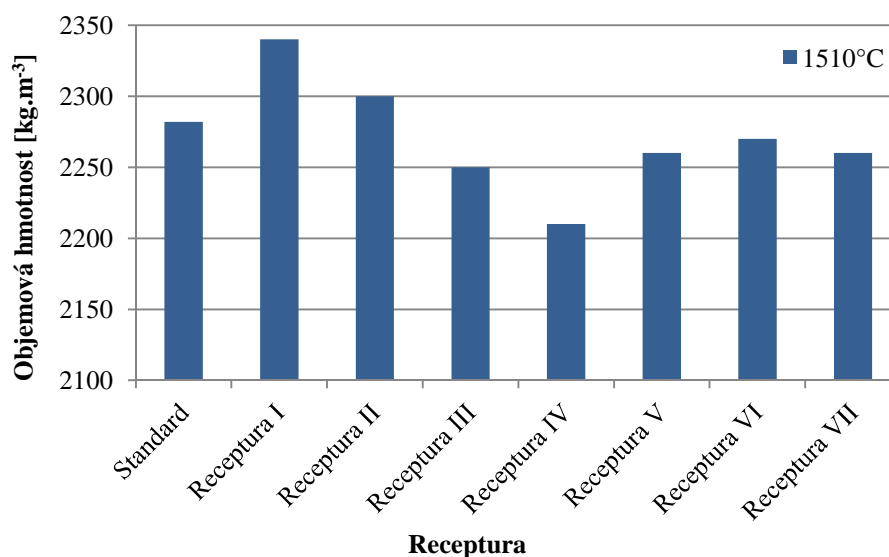
Vysocehlinité žárovzdorné materiály by měly obsahovat minimálně 45% oxidu hlinitého, skupina HA45, do které patří vysocehlinité žárovzdorniny uvedené v tabulce, musí obsahovat 45 až 55% Al_2O_3 . Tyto materiály dále obsahují vysoké procento oxidu křemičitého. V malém množství obsahují i oxid železitý, oxid titaničitý, oxid vápenatý, oxid hořečnatý, oxid draselný a sodný.

Tabulka 23: Chemické složení vysocehlinitých žárovzdorných materiálů

Chemické složení [%]	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Standard	48,00	50,00	-	-	0,50		0,50	
Receptura I	48,80	46,96	1,21	1,06	0,26	0,65	0,43	0,29
Receptura II	46,48	49,67	1,13	1,30	0,21	0,14	0,41	0,32
Receptura III	45,97	49,36	1,19	1,47	0,14	0,63	0,62	0,28
Receptura IV	47,14	48,70	1,10	1,33	0,15	0,15	0,55	0,28
Receptura V	48,47	47,63	1,03	1,32	0,14	0,16	0,52	0,39
Receptura VI	47,41	48,86	1,00	1,49	0,11	0,14	0,35	0,31
Receptura VII	48,81	47,50	1,05	1,34	0,14	0,12	0,44	0,25

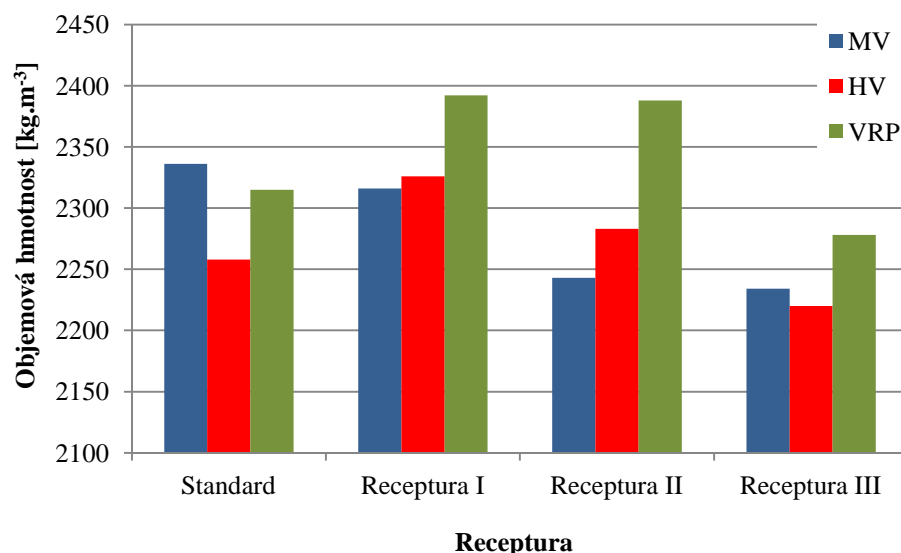
11 Diskuze výsledků

Použití rozličných druhů ostřiv v recepturách ovlivňuje i následné vlastnosti materiálů. Jednou ze základních vlastností je objemová hmotnost, která má vliv i na další parametry výrobků. V grafu 14 je možné vidět porovnání objemových hmotností vzorků všech zkoušených receptur, pálených v provozních podmínkách při teplotě 1510°C. Dosažená objemová hmotnost standardu, čili receptury s ostřivem Mulcoa 45, je 2282 kg.m⁻³ a tato hodnota je nižší než hodnota uvedena výrobcem (2380 kg.m⁻³). Nejvyšší objemová hmotnost byla stanovena u receptury I s ostřivem Clayrac 47N, a to 2340 kg.m⁻³ a nejnižší hodnotu vykázala receptura IV (2210 kg.m⁻³), ve které je kombinace ostřiva A111 VSS a zlomu.



Graf 14: Objemové hmotnosti vzorků vypálených při teplotě 1510°C

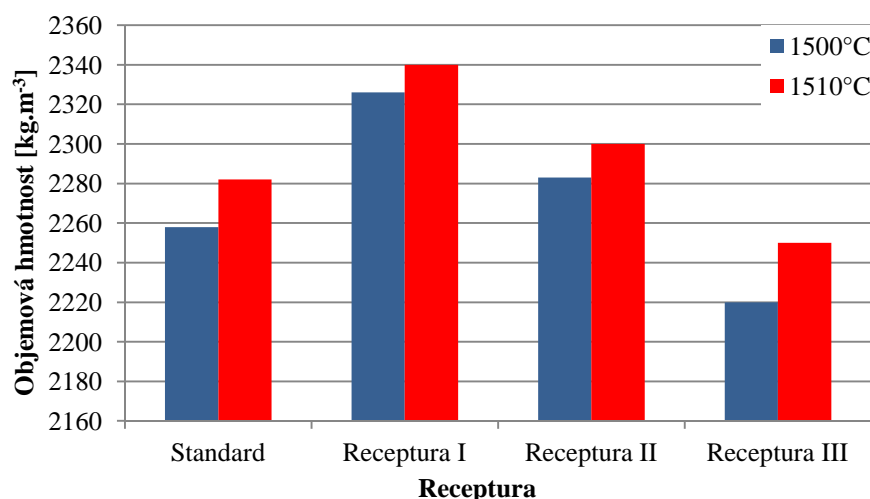
Objemová hmotnost zkušebních vzorků byla stanovována pomocí měření a vážení vzorků, hydrostatickým vážením a na některých ze zkušebních těles byla provedena i vysokotlaká rtuťová porozimetrie. V grafu 15 jsou porovnány objemové hmotnosti zkušebních těles standardu a receptur I až III vypálených při teplotě 1500°C. Hodnoty zjištěné vysokotlakou rtuťovou porozimetrií jsou nejvyšší, kromě standardu, který vykazuje nejvyšší objemovou hmotnost při zkoušce měřením a vážením. Rozptyl získaných hodnot by měl být do 50 kg.m⁻³.



Graf 15: Porovnání objemových hmotností vzorků vypálených při teplotě 1500°C zjištěných různými metodami

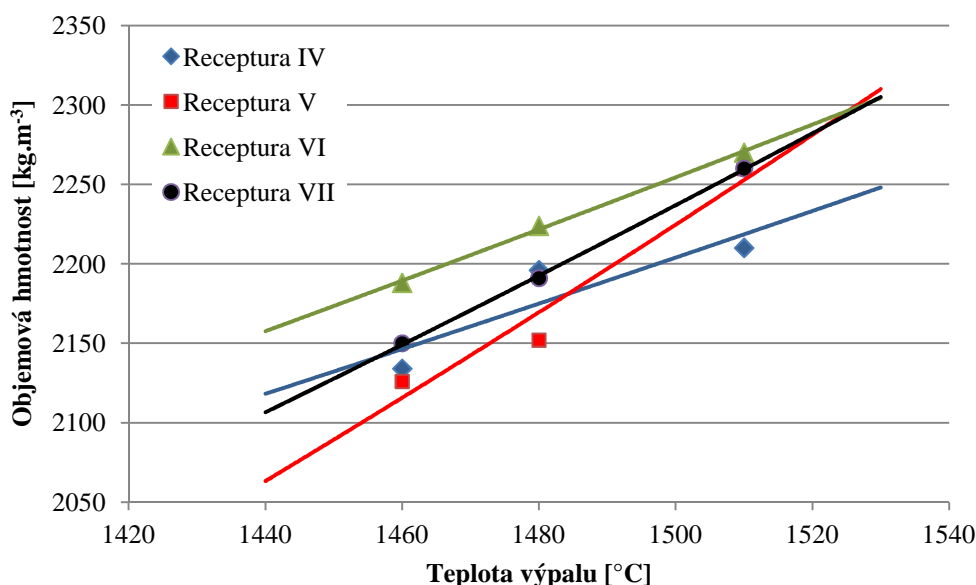
Legenda: MV – objemová hmotnost zjištěná měřením a vážením; HV – hydrostatické vážení; VRP – vysokotlaková rtuťová porozimetrie

Objemovou hmotnost spolu s dalšími vlastnostmi materiálů, jako je nasákavost, zdánlivá pórovitost a pevnost, ovlivňuje i teplota výpalu a délka působení maximální teploty. V grafu 16 jsou porovnány objemové hmotnosti zkušebních těles vypálených při teplotě 1500 a 1510 °C. Při vyšší teplotě výpalu stoupá i hodnota objemové hmotnosti. Porovnávané objemové hmotnosti byly zjištěny hydrostatickým vážením.



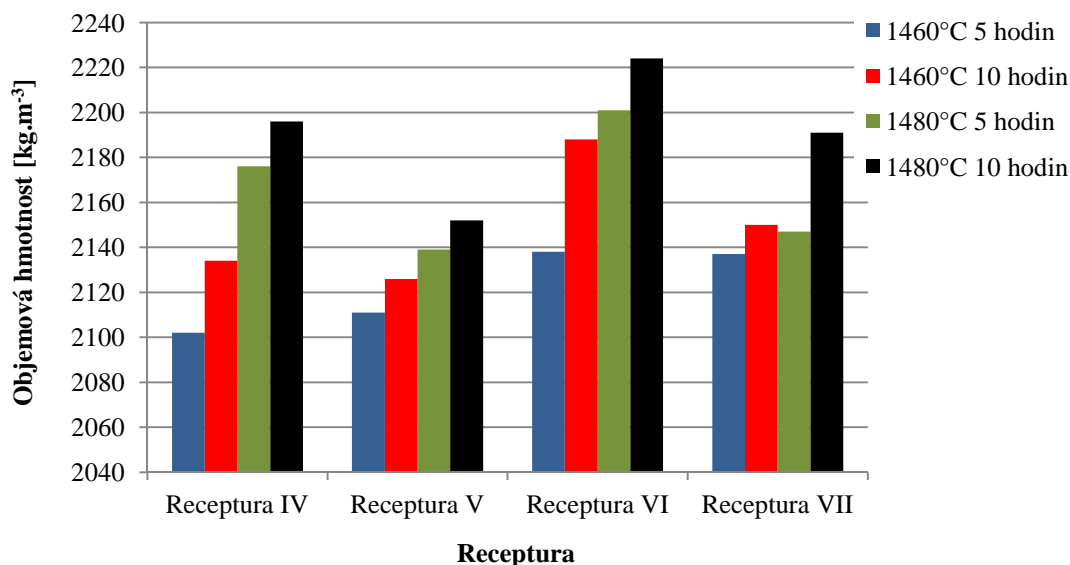
Graf 16: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu standardu a receptur I až III

Graf 17 srovnává velikost objemové hmotnosti receptur IV až VII v závislosti na teplotě jejich výpalu. Hodnoty objemové hmotnosti použité v grafu u teplot 1460 a 1480 °C jsou hodnoty zkušebních vzorků vypálených s deseti hodinovou izotermickou výdrží. Z exponenciální spojnice trendů vynesení bodů u jednotlivých receptur je viditelné, že objemová hmotnost narůstá se zvyšující se teplotou výpalu. Toto zvýšení objemové hmotnosti je očekávané, protože se zvyšující se teplotou by mělo docházet i k lepšímu slinování materiálu.



Graf 17: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu (receptury IV až VII)

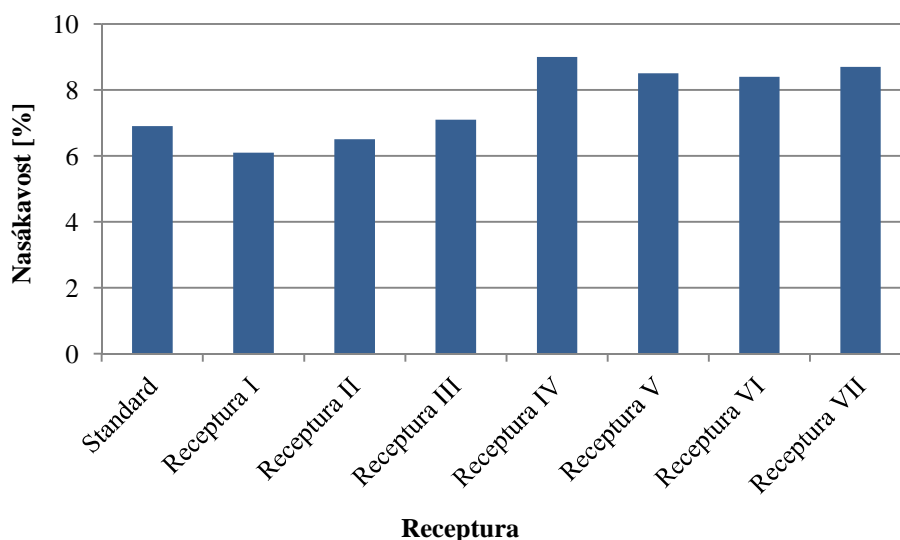
V grafu 18 je srovnání objemových hmotností na základě délky trvání výdrže na maximální teplotě 1460 °C nebo 1480 °C. U obou teplot je objemová hmotnost vyšší v případě delšího výpalu. U některých receptur dochází k nárůstu objemové hmotnosti o více než 4 % mezi hodnotou vzorku vypáleného při teplotě 1460 °C s izotermickou výdrží 5 hodin a vzorkem vypáleným při teplotě 1480 °C s výdrží 10 hodin. Nejvyšší objemovou hmotnost má v tomto případě receptura VI, a to 2224 kg.m⁻³.



Graf 18: Závislost objemové hmotnosti na délce izotermické výdrže

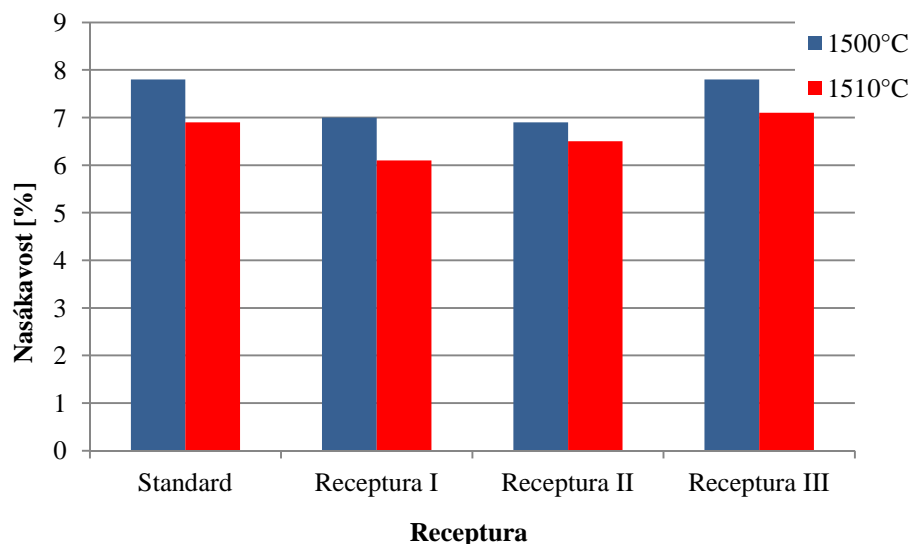
Nasákavost je ovlivněna množstvím otevřených pórů v materiálu. Toto množství klesá s vyšším stupněm slinutí, takže nasákavost je závislá i od teploty výpalu. Podstatný vliv má i složení materiálu a schopnost těchto surovin ke slinování.

V následujícím grafu (Graf 19) jsou porovnány nasákavosti všech receptur vypálených při teplotě 1510 °C. Nejvyšší nasákavost vykazuje receptura IV, obsahující zlom a ostřívo A111 VSS a nejnižší hodnotu má receptura I, která obsahuje pouze ostřívo Clayrac 47N.



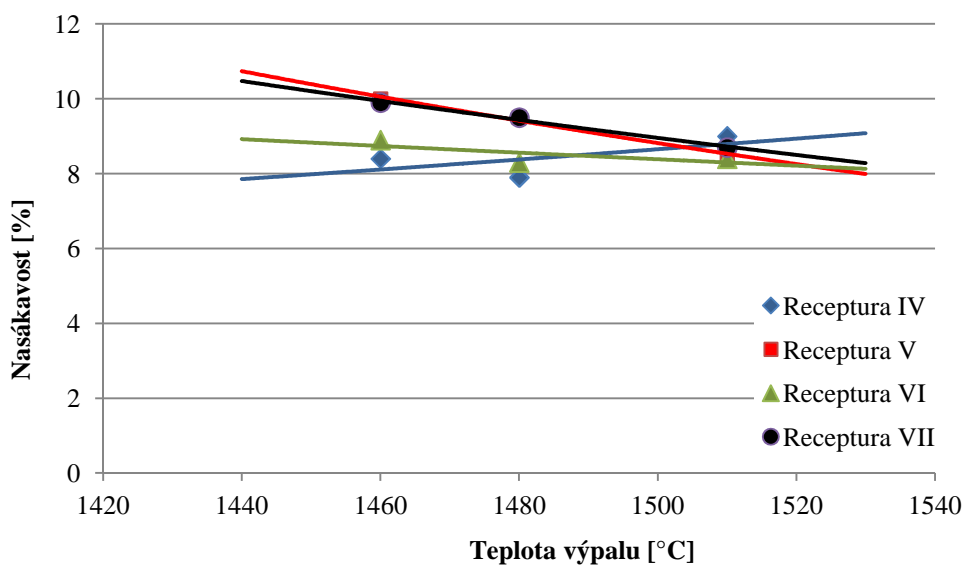
Graf 19: Nasákavosti vzorků vypálených při teplotě 1510 °C

V grafu číslo 20 jsou srovnány nasákavosti zkušebních vzorků standardu a receptur I až III, které byly vypáleny při teplotě 1500 a 1510 °C. Nasákavost materiálu se při zvýšení teploty výpalu snížila.



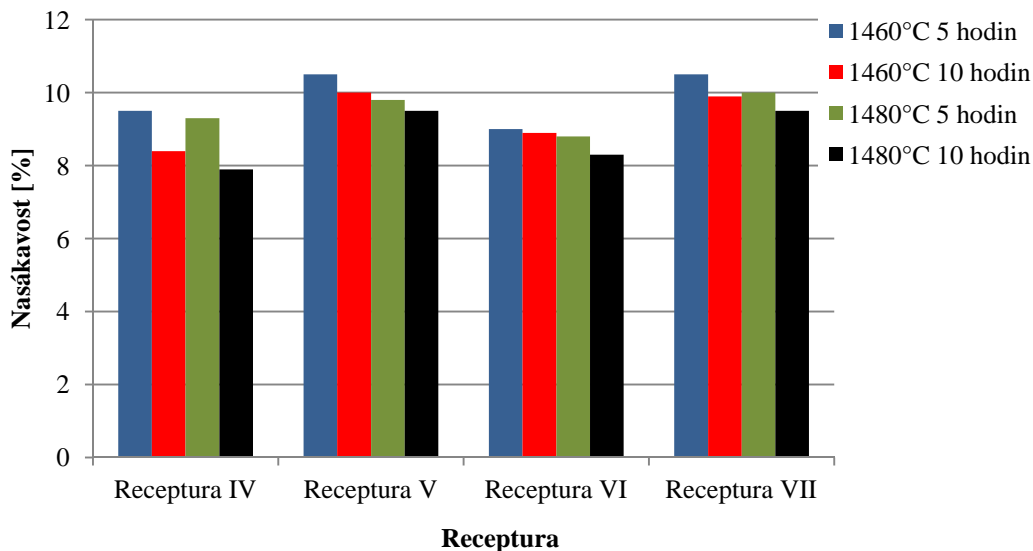
Graf 20: Závislost nasákavosti na teplotě výpalu (standard a receptury I až III)

Nasákavost se u receptur V, VI a VII snižuje se zvyšující se teplotou výpalu. U receptury IV, obsahující ostřivo A111 VSS a zlom, dochází u teploty 1510 °C k mírnému zvýšení nasákavosti. Nejvýraznější pokles nasákavosti je u vzorku receptury V. (Graf 21)



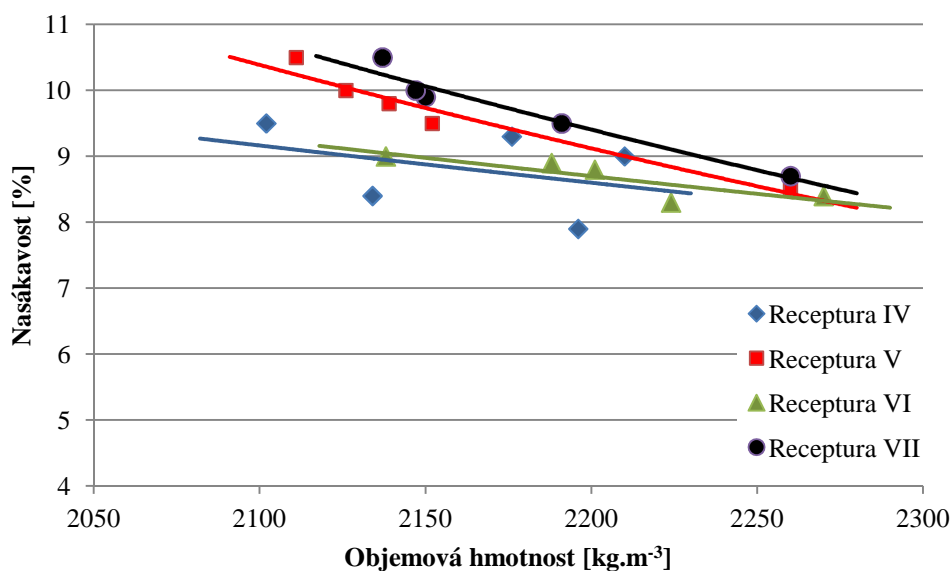
Graf 21: Závislost nasákavosti na teplotě a délce trvání výpalu

V grafu 22 je porovnání nasákavostí v závislosti od délky výdrže výpalu. Delší doba působení dané teploty snížila hodnoty nasákavosti zkušebních vzorků. Největší rozdíl v nasákavosti při změně teploty a délky výdrže nastal u receptury IV, a to 1,6 %.



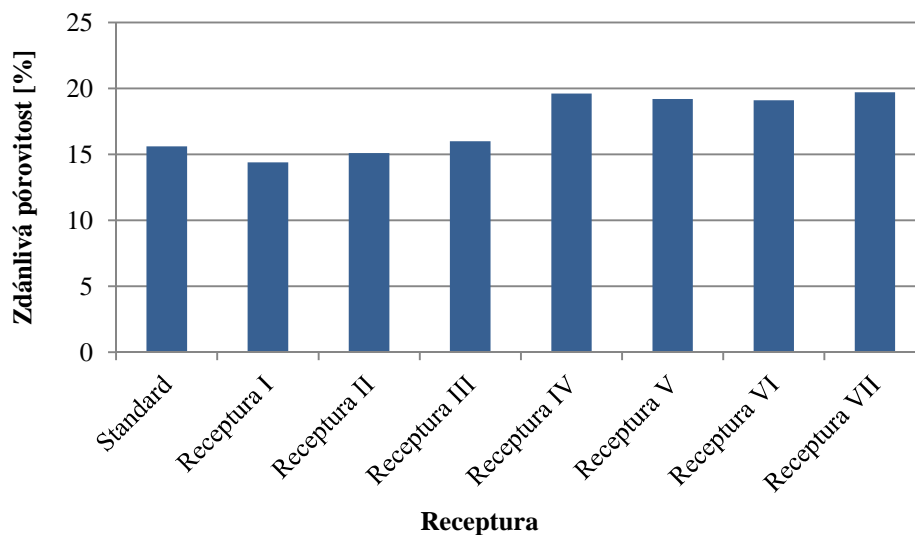
Graf 22: Závislost nasákavosti na délce izotermické výdrže

Velikost nasákavosti souvisí i s objemovou hmotností vzorku. Jejich závislost je zobrazena v grafu 23. Se zvyšující se objemovou hmotností nasákavost klesá.



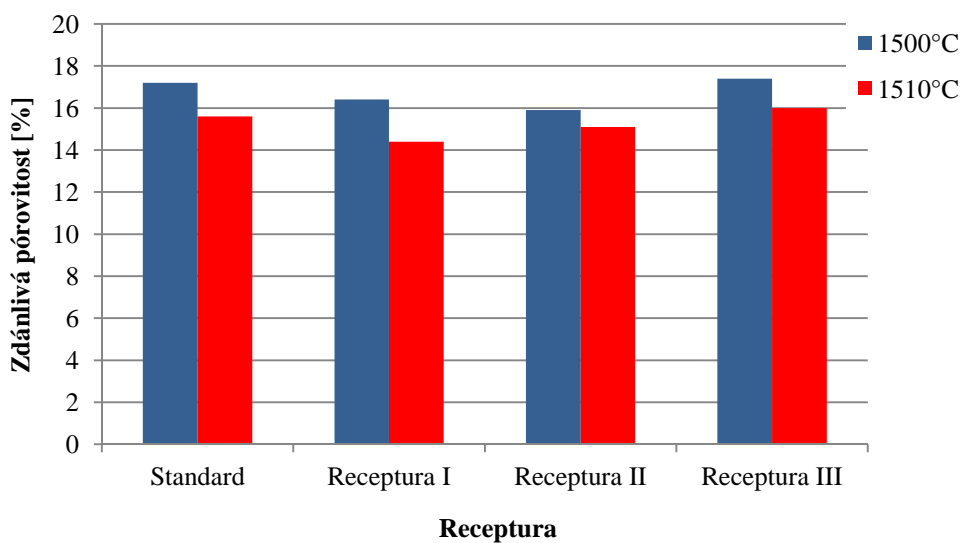
Graf 23: Závislost nasákavosti na objemové hmotnosti

V grafu 24 jsou porovnány hodnoty zdánlivé pórovitosti vzorků vypálených při teplotě 1510 °C. Nejmenší zdánlivou pórovitost má receptura I a nejvyšší hodnoty dosahují receptura IV a receptura VII.



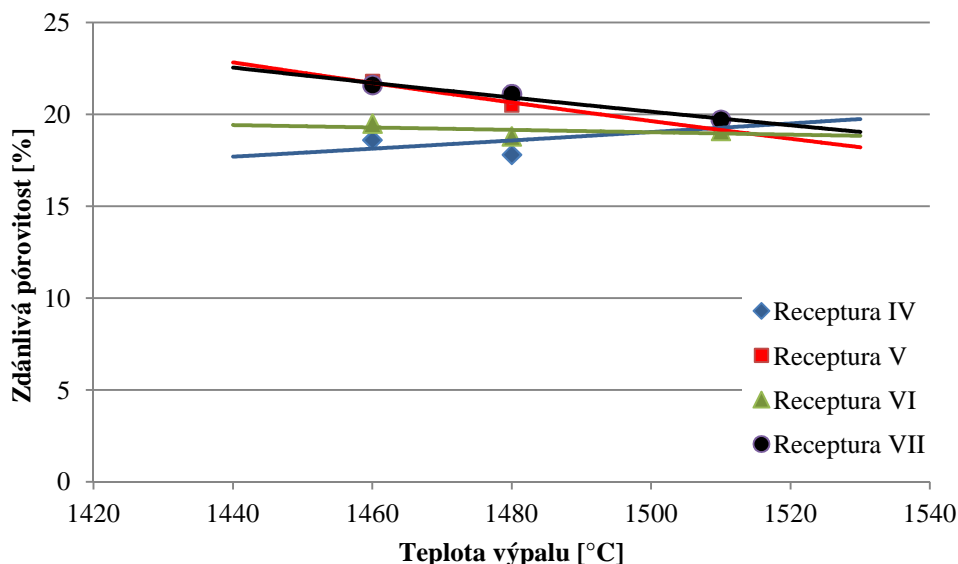
Graf 24: Zdánlivá pórovitost vzorků vypálených při teplotě 1510 °C

Graf 25 se zdánlivou pórovitostí má, stejně jako při porovnání nasákavostí, nižší hodnoty pórovitosti u vzorků vypálených při vyšší teplotě. Při porovnání zdánlivé pórovitosti u standardu a receptur I až III, dochází k největšímu poklesu zdánlivé pórovitosti při zvýšení teploty u vzorku receptury I.



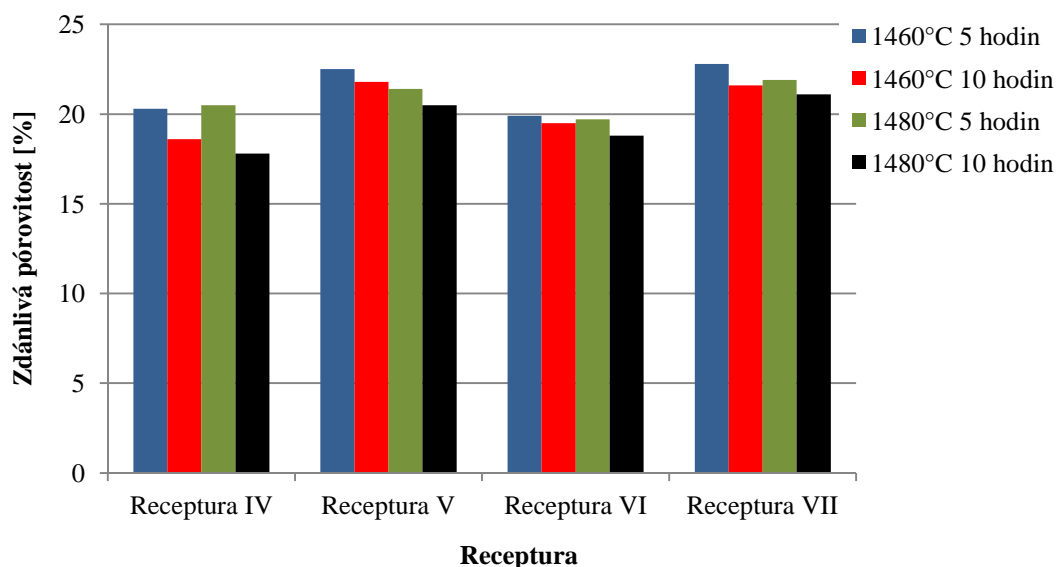
Graf 25: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

Spojnice trendů zdánlivé pórovitosti ukazují, že při zvyšující se teplotě klesá hodnota zdánlivé pórovitosti. Podobně jako u nasákavosti, tak i v tomto případě, dochází u receptury IV ke zvýšení zdánlivé pórovitosti u teploty 1510 °C. (Graf 26)



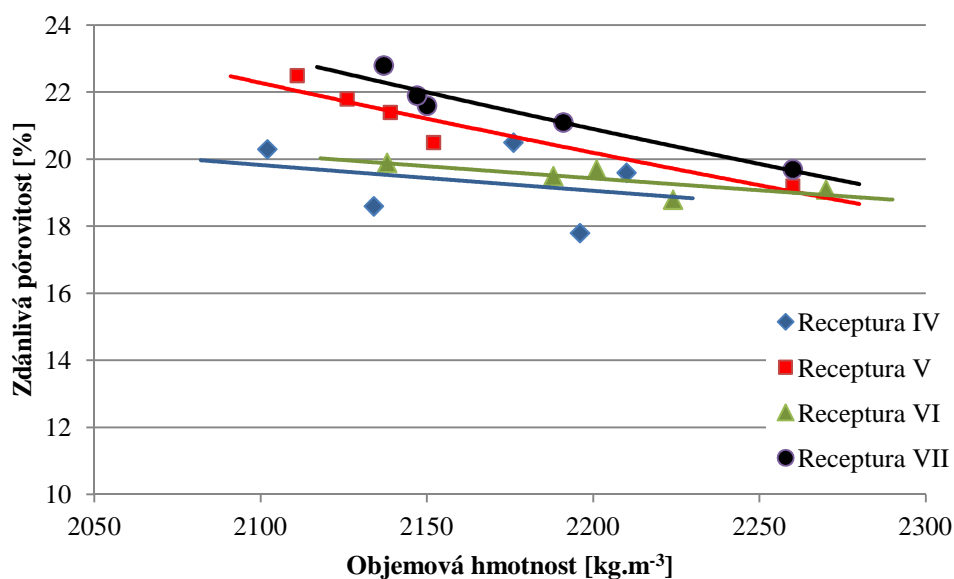
Graf 26: Závaznost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

Závaznost zdánlivé pórovitosti na délce izotermické výdrže (Graf 27) je stejná jako u nasákavosti. Při prodloužení pálícího procesu dochází k úbytku pórů v materiálu a tím i k poklesu zdánlivé pórovitosti. K největšímu poklesu, o 2,7 %, došlo u receptury IV a teplotě výpalu 1480 °C. Nejnížší pokles nastal u receptury VI, a to 2 %.



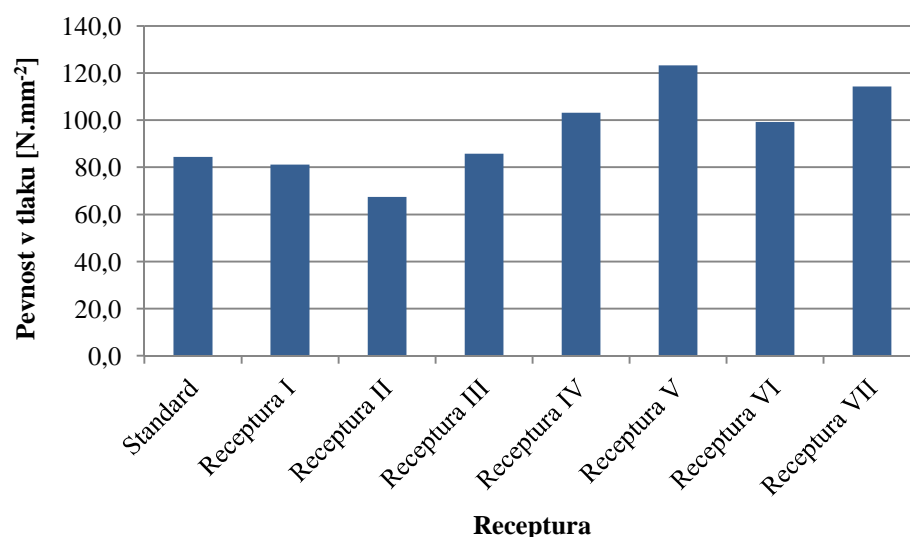
Graf 27: Závaznost zdánlivé pórovitosti na délce izotermické výdrže

Podobně jako nasákavost, je i zdánlivá pórovitost závislá na objemové hmotnosti. Čím je objemová hmotnost vyšší, tím menší je zdánlivá pórovitost. (Graf 28)



Graf 28: Závislost zdánlivé pórovitosti na objemové hmotnosti

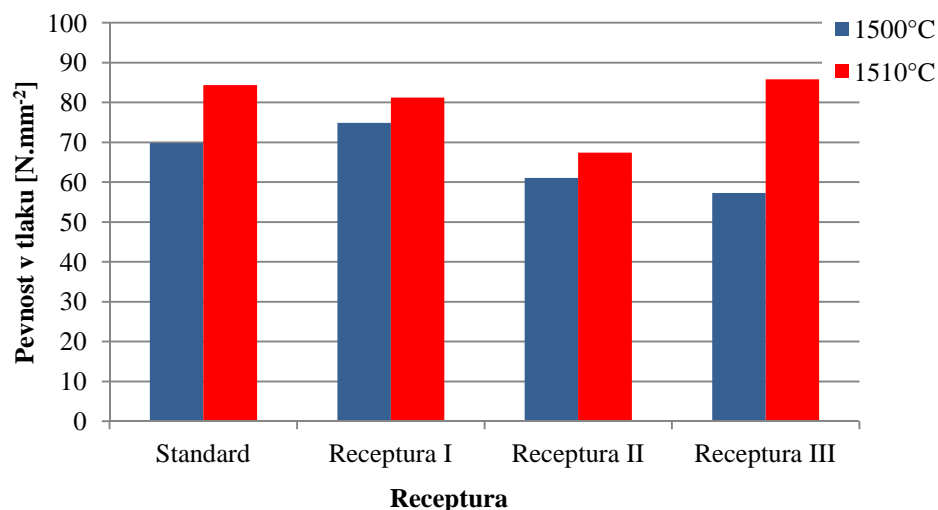
V grafu 29 jsou porovnány zjištěné pevnosti v tlaku za studena zkušebních vzorků vypálených při teplotě 1510 °C. Nejvyšší pevnost vykazuje vzorek receptury V, a to 123,3 N.mm^{-2} a nejnižší pevnost v tlaku má receptura II.



Graf 29: Pevnost v tlaku za studena vzorků vypálených při teplotě 1510 °C

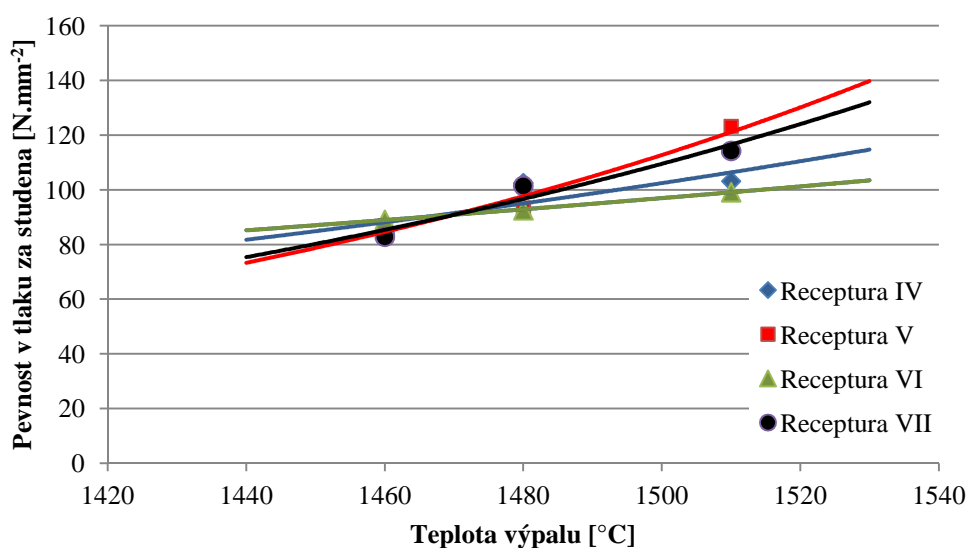
Pevnost v tlaku za studena je ovlivňována objemovou hmotností. Čím vyšší má zkušební těleso objemovou hmotnost, tím méně obsahuje pórů a jeho pevnost v tlaku je vyšší.

Při porovnání receptur I – III a standardu, vypálených při teplotách 1500 a 1510 °C, je viditelný největší nárůst pevnosti v tlaku za studena u zkušebních těles receptury III. K nejmenšímu zvýšení pevnosti v tlaku došlo u receptur I a II. (Graf 30)



Graf 30: Závislost pevnosti v tlaku za studena na teplotě výpalu

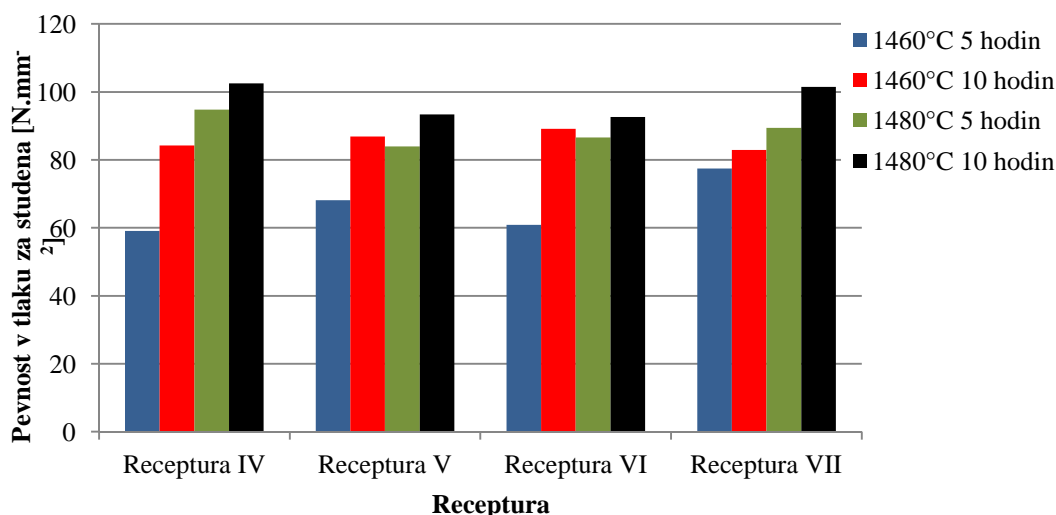
I u pevnosti v tlaku zkušebních těles receptur IV až VII je viditelný vliv zvyšující se teploty. Čím větší byla teplota výpalu, tím vyšší je pevnost v tlaku za studena zkušebních těles. (Graf 31)



Graf 31: Závislost pevnosti v tlaku za studena na teplotě výpalu

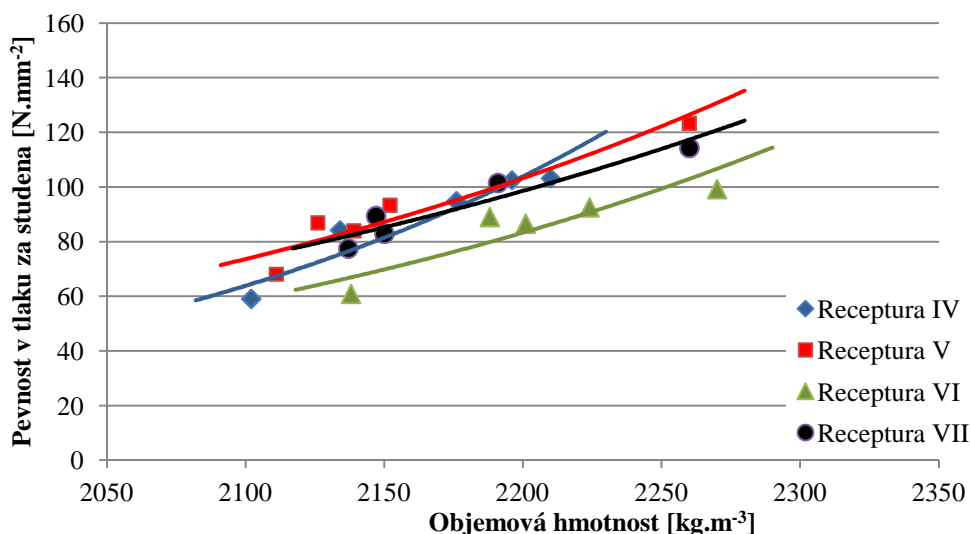
Stejně jako zvyšující se teplota, má i délka výpalu příznivý vliv na pevnost zkušebních těles. V grafu 32 jsou porovnány pevnosti v tlaku za studena zkušebních vzorků receptur IV až VII při teplotách výpalu 1460 a 1480 °C a délce izotermické výdrže 5 a 10 hodin.

Nejvýraznější zvýšení pevnosti v tlaku má receptura VI, kde při teplotě 1460 °C došlo při změně délky výdrže ke zvýšení pevnosti o 46 %.



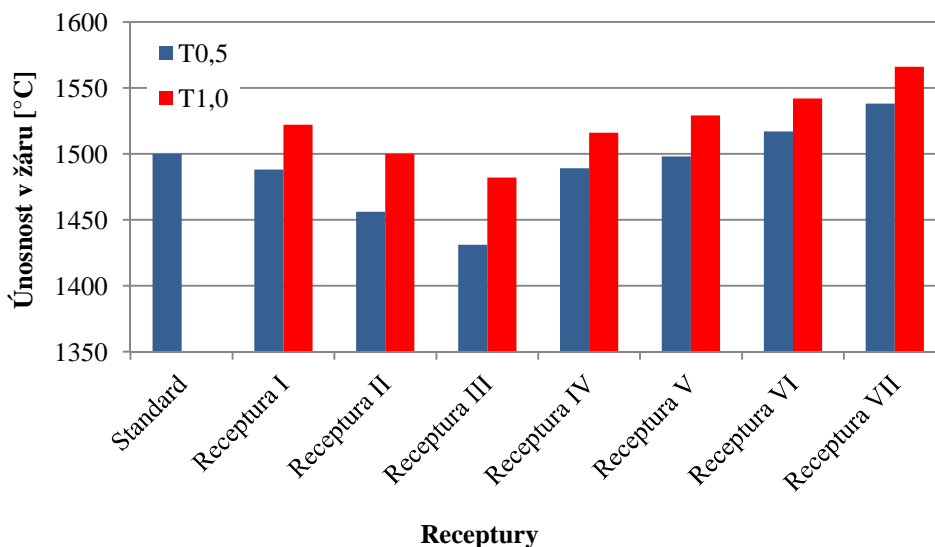
Graf 32: Závislost pevnosti v tlaku za studena na délce izotermické výdrže

Pevnost v tlaku za studena a objemová hmotnost zkušebních těles jsou na sobě závislé, při zvyšování objemové hmotnosti se zvyšuje i pevnost těles. V grafu 33 jsou zobrazeny závislosti pevností receptur IV až VII na jejich objemových hmotnostech. Všechny spojnice trendů mají stoupající tendenci.



Graf 33: Závislost pevnosti v tlaku na objemové hmotnosti

V grafu 34 je srovnána únosnost v žáru zkušebních těles vypálených v provozních podmínkách při teplotě 1510 °C. Nejvyšší odolnost vůči působícímu tlaku za zvyšující se teploty má receptura VII, ke změně délky o 0,5 % u ní dochází při teplotě 1538 °C. Sledovaných délkových změn dosáhne nejrychleji receptura III, což znamená, že má nejnižší únosnost v žáru. Požadovaná únosnost v žáru jakosti AM48 $T_{0,5}$ je 1500 °C. Tuto podmínku splňují receptury VI a VII, které obsahují ostřivo Mulcoa 45 a Zlom.



Graf 34: Porovnání teploty únosnosti v žáru při délkové změně 0,5 a 1,0 %

*T0,5 – změna délky zkušebního tělesa o 0,5 %
T1,0 – změna délky zkušebního tělesa o 1,0 %*

Distribuce velikosti pórů u ostřiv je rozdílná, největší podíl pórů mají světlá zrna zlomu a Clayrac 47N. Největší průměrnou velikost pórů má ostřivo Mulcoa 45. Distribuce velikosti pórů u zkoušených receptur se téměř neliší. Standard a receptury I až III vypálené při teplotě 1510 °C s výdrží 5 hodin obsahují póry o velikosti 1,0 až 40,0 μm , menší póry se v jejich textuře téměř nenachází. Svým objemem pórů se od ostatních mírně odchyluje jen receptura III, obsahující ostřivo A111 VSS.

Z receptur IV až VII byly pro vysokotlakou rtuťovou porozimetrii vybrány pouze dvě receptury, cílem bylo porovnat distribuci velikosti pórů na základě teploty výpalu a délky izotermické výdrže. Byly zkoušeny vzorky receptury V, vypálené při teplotě 1460 a 1480 °C a s výdrží 5 a 10 hodin, a vzorky receptury VII, rovněž vypálené při teplotě 1460 a 1480 °C ale pouze s výdrží 10 hodin. Obě tyto receptury obsahují 54 % Zlomu. I u těchto receptur je

rozložení pórů téměř identické, největší podíl pórů v zkušebních vzorcích je o velikosti 1,18 až 42,35 μm . V receptuře V se svým objemem pórů odchyluje pouze vzorek vypálený při teplotě 1480 °C s výdrží 10 hodin, ostatní tři vzorky mají objem pórů o něco větší. U vzorků receptury VII má nepatrně větší objem pórů vzorek vypálený při vyšší teplotě.

Rentgenovou difrakční analýzou bylo zjištěno mineralogické složení ostřiv i receptur z nich vytvořených. Nejčistější je ostřivo Mulcoa 45, které se skládá z mullitu a cristobalitu, ostřiva Clayrac 47N, CHK 44 a A111 VSS obsahují mullit, cristobalit a β -křemen. Zlom má složení podobné Mulcoi 45, obsahuje rovněž mullit a menší množství cristobalitu. Receptury obsahující ostřivo Mulcoa 45, Clayrac 47N a A111 VSS se skládají především z mullitu a objevuje se zde i cristobalit. Receptura s ostřivem CHK 44 obsahuje i minerál β -křemen. Mineralogické složení receptur V a VII, obsahujících 54 % Zlomu, je identické i při různých teplotách výpalu. Jejich složení je prakticky stejné jako u předcházejících receptur, hlavním minerálem je mullit, který je doplněn cristobalitem.

Vysocehlinité žárovzdorné materiály patřící do skupin HA45 by měly po chemické stránce obsahovat 45 až 55 % Al_2O_3 . Rentgenovou fluorescenční analýzou – Metodou tavené perly bylo zjištěno, že všechny ze zkoušených receptur tuto podmínku splňují. Nejvyšší obsah oxidu hlinitého má receptura VII, obsahující 48,81 % Al_2O_3 .

11.1 Ekonomická optimalizace

Úkolem této diplomové práce bylo navržení nových receptur s cílem snížení surovinových nákladů při zachování fyzikálně mechanických a žárových vlastností jakosti AM48.

Pro výpočet ekonomické optimalizace byla použita metoda kvantitativního párového srovnání. Pro výpočet váhy kritérií byla použita Sattiho matice, podle které se posoudila míra důležitosti všech vybraných kritérií.

V této části jsou proto vypočítány náklady na ostřivo pro 1 tunu surovinové směsi a spolu s dalšími parametry, jako je například únosnost v žáru, pevnost v tlaku za studena nebo kritéria hutnosti, slouží jako kritéria v rozhodovacím procesu. Důležitost jednotlivých kritérií a jejich hodnoty u daných receptur určují, která z nabízených variant je pro požadovaný účel nejvhodnější.

- **Výběr variant**

Tabulka 24: Seznam receptur pro ekonomické zhodnocení

	Druh receptury
A	Standard - Mulcoa 45
B	Receptura I - Clayrac 47N
C	Receptura II - 60% CHK 44 + 15,25% Mulcoa 45
D	Receptura III - 60% A111 VSS + 15,25% Mulcoa 45
E	Receptura IV - 30% Zlom + 34% A111 VSS + 11,25% Mulcoa 45
F	Receptura V - 54% Zlom + 10% A111 VSS + 11,25% Mulcoa 45
G	Receptura VI - 10% Zlom + 65,25% Mulcoa 45
H	Receptura VII - 54% Zlom + 21,25% Mulcoa 45

- **Výpočet ceny ostřiva pro 1 tunu surovinové směsi**

Tabulka 25: Cena ostřiv za 1 tunu

Ostřivo	Cena za 1 tunu [Kč]
Mulcoa 45	5750
Clayrac 47N	3375
CHK 44	5500
A111 VSS	3800
Zlom	1625

Podle procentuálního složení receptur byly následně vypočítané náklady na ostřivo u každé receptury.

Tabulka 26: Náklady na ostřivo pro 1 tunu surovinové směsi

Receptura	Náklady na ostřivo [Kč]
Standard	4326,86
Receptura I	2539,69
Receptura II	4176,88
Receptura III	3156,88
Receptura IV	2426,38
Receptura V	1904,38
Receptura VI	3914,38
Receptura VII	2099,38

- Výběr kritérií

Tabulka 27: Výběr kritérií pro porovnání

Číslo	Kriterium	Jednotka
1	Cena	Kč/t
2	Objemová hmotnost	kg.m ⁻³
3	Únosnost v žáru	°C
4	Pevnost v tlaku za studena	N.mm ⁻²
5	Nasákavost	%
6	Pórovitost	%
7	Zpracování odpadu	-

- Rozhodovací matice

Tabulka 28: Rozhodovací matice

Číslo	Optimum	A	B	C	D	E	F	G	H
1	min	4326,86	2539,69	4176,88	3156,88	2426,38	1904,38	3914,38	2099,38
2	max	2282	2340	2300	2250	2210	2260	2270	2260
3	max	1500	1488	1456	1431	1489	1498	1517	1538
4	max	84,4	81,2	67,4	85,8	103,2	123,3	99,2	114,3
5	min	6,9	6,1	6,5	7,1	9,0	8,5	8,4	8,7
6	min	15,6	14,4	15,1	16,0	19,6	19,2	19,1	19,7
7	max	ne	ne	ne	ne	ano	ano	ano	ano

Ano = 1

Ne = 0

- Výpočet váhy

Tabulka 29: Sattiho matice

Číslo	1	2	3	4	5	6	7	Si	Ri	Fi
1	1	6	1	3	6	6	2	1296	1,9185	0,2413
2	1/6	1	1/4	1/4	1	1	1/5	0,002083	0,5705	0,0718
3	1	4	1	3	5	5	2	600	1,7888	0,2250
4	1/3	4	1/3	1	3	3	1/2	2	1,0650	0,1340
5	1/6	1	1/5	1/3	1	2	1/5	0,004444	0,6112	0,0769
6	1/6	1	1/5	1/3	1/2	1	1/5	0,001111	0,5388	0,0678
7	1/2	5	1/2	2	5	5	1	62,5	1,4563	0,1832
Suma								1960,51	7,9491	1,0000

- Výpočtová matice

Tabulka 30: Výpočtová matice

Číslo	Fi	Optimum	A	B	C	D	E	F	G	H
1	0,2413	min	0,0000	0,1780	0,0149	0,1165	0,1893	0,2413	0,0411	0,2219
2	0,0718	max	0,0398	0,0718	0,0497	0,0221	0,0000	0,0276	0,0331	0,0276
3	0,2250	max	0,1451	0,1199	0,0526	0,0000	0,1220	0,1409	0,1808	0,2250
4	0,1340	max	0,0408	0,0331	0,0000	0,0441	0,0858	0,1340	0,0762	0,1124
5	0,0769	min	0,0557	0,0769	0,0663	0,0504	0,0000	0,0133	0,0159	0,0080
6	0,0678	min	0,0524	0,0678	0,0588	0,0473	0,0013	0,0064	0,0077	0,0000
7	0,1832	max	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1832	0,1832	0,1832	0,1832
Suma			0,3337	0,5475	0,2424	0,2805	0,5816	0,7467	0,5381	0,7781

Jako nejlepší se na základě výpočtu podle metody kvantitativního párového srovnání jeví varianta H – Receptura VII, která se skládá z ostřiva Zlomu (54 %) a Mulcoa 45 (21,25 %).

Tabulka 31: Receptura vybrána na základě výpočtu podle metody kvantitativního párového srovnání

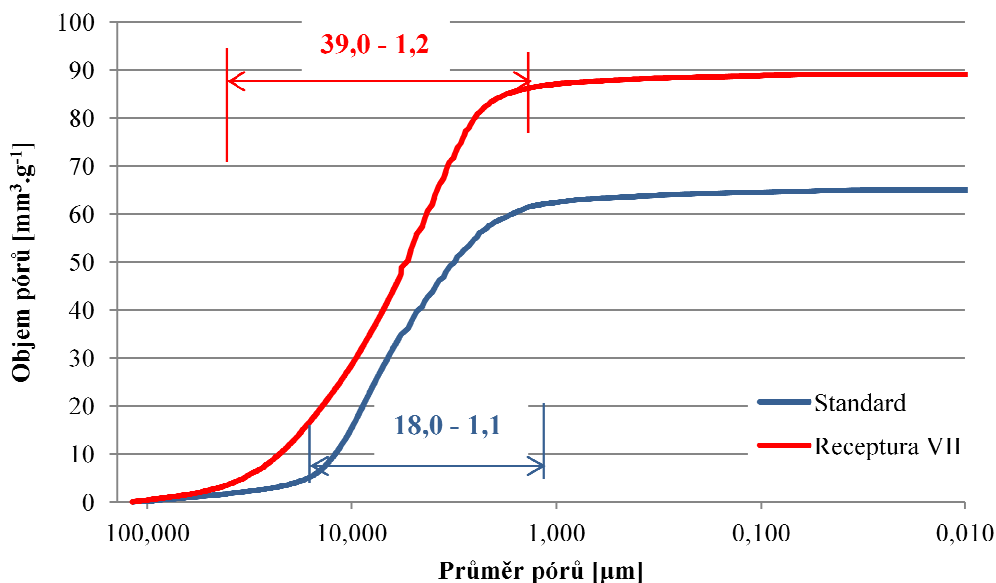
Receptura VII		
<i>Suroviny</i>	<i>Frakce [mm]</i>	<i>Složení [%]</i>
Zlom AM	0 - 6	54
MULCOA 45	1 - 3	-
MULCOA 45	0 - 1	10
MULCOA 45	< 0,09	11,25
Kerphalit	< 0,16.10 ⁻³	6,25
Kyanit		6
SIa		7,5
Jíl B1		5
Voda		5

- Porovnání standardu s recepturou VII

Tabulka 32: Vlastnosti standardu a receptury VII

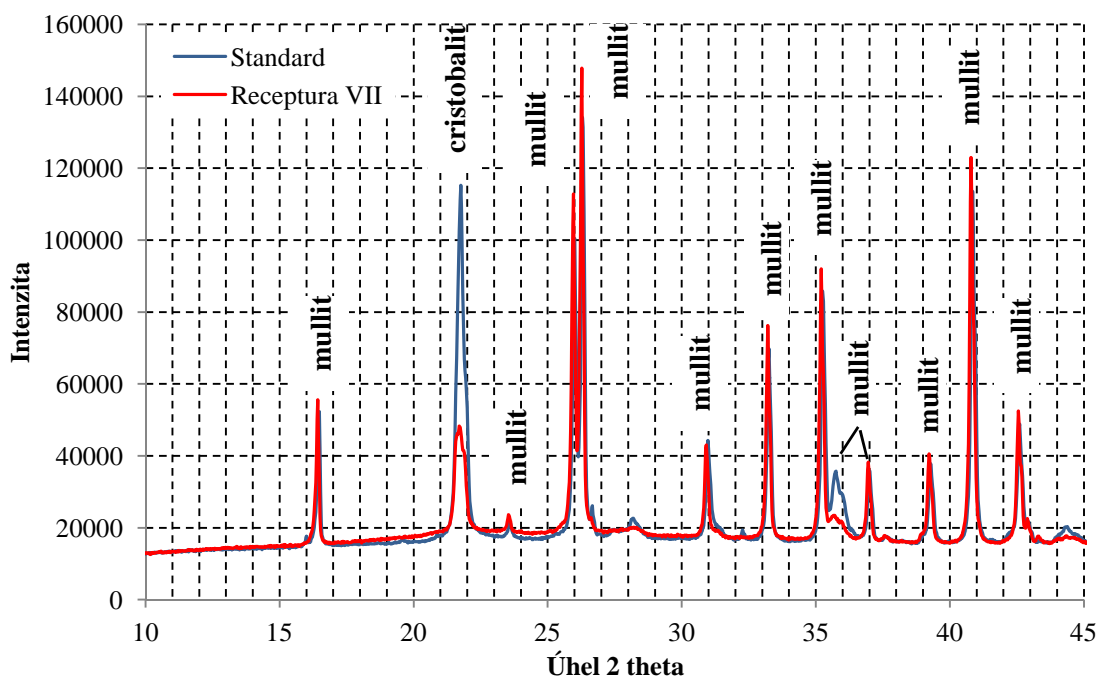
Kriterium	OH	NV	PZ	Pevnost v tlaku	Obsah Al ₂ O ₃	Únosnost v žáru T _{0,5}
	[kg.m ⁻³]	[%]	[%]	[N.mm ⁻²]	[%]	[°C]
Standard	2282	6,9	15,6	84,4	48,00	1500
Receptura VII	2260	8,7	19,7	114,3	48,81	1538

Rozdělení pórů v obou zkušebních vzorcích je podobné. Standard obsahuje především póry o velikosti 1,1 – 18,0 μm . Receptura VII má největší objem pórů v rozsahu 1,2 – 39,0 μm . Póry menší než 1,0 μm tyto receptury již téměř neobsahují.



Graf 35: Distribuce velikosti pórů standardu a receptury VII

Z mineralogického hlediska jsou standard a receptura VII stejné, obsahují mullit a cristobalit. Standard má pouze výraznější pík cristobalitu.



Graf 36: Mineralogické složení standardu a receptury VII

Receptura VII, zvolená optimalizačním výpočtem za nejvhodnější, má o něco menší objemovou hmotnost než standard, s čím souvisí i její vyšší nasákavost a zdánlivá pórovitost. I navzdory tomu je pevnost v tlaku za studena a únosnost v žáru u receptury VII vyšší než u standardu. Jejich chemické a mineralogické složení je téměř totožné.

Receptura standardu obsahuje ostřivo Mulcoa 45, kterého část je v receptuře VII nahrazena zlomem frakce 0 – 6 mm. Původních 75,25 % ostřiva Mulcoa 45 je v surovinové směsi nahrazeno 54 % zlomu a zbylých 21,25 % tvoří Mulcoa 45 s frakcí menší než 1 mm. Tato výměna ostřiva má příznivý vliv na náklady na suroviny, protože cena zlomu je asi 3,5-krát nižší než cena ostřiva Mulcoa 45.

Vzhledem k nahrazení dražší suroviny levnější variantou a k zachování požadovaných vlastností konečného produktu, je výhodnější použití receptury VII.

12 Závěr

Úkolem diplomové práce bylo navržení nových receptur vysocehlinitých žárovzdorných materiálů, jejichž fyzikálně mechanické, chemické a žárové vlastnosti měly odpovídat vysocehlinitým materiálům jakosti AM48 od firmy P-D Refractories CZ a.s.

V teoretické části je popsáno rozdělení žárovzdorných materiálů, technologie jejich výroby a jejich fyzikální, mechanické, tepelné a žárové vlastnosti. Dále jsou zde popsány suroviny, které se pro výrobu vysocehlinitých žárovzdorných materiálů používají. V této části jsou také vlastnosti jakosti AM48 porovnány s vlastnostmi vysocehlinitých tvarovek od jiných evropských producentů. Protože využití těchto materiálů je hlavně v hliníkárenství, věnuje se jedna kapitola i metalurgii hliníku a aplikaci vysocehlinitých žárovzdorných materiálů v této výrobě.

V experimentální části jsou popsány použité suroviny a jejich vlastnosti. U ostřiv byla provedena vysokotlaká rtuťová porozimetrie a rentgenová difrakční analýza. Největší podíl pórů má ostřivo Clayrac 47N a Zlom (Graf 1). Z hlediska mineralogického složení obsahují ostřiva především mullit a cristobalit, v ostřivech Clayrac 47N, CHK 44 a A111 VSS se nachází i β -křemen.

Z těchto ostřiv byly navrženy receptury, na kterých byly prováděny zkoušky pro zjištění kritérií hutnosti, pevnosti v tlaku za studena, únosnosti v žáru, distribuce pórů, mineralogického a chemického složení. Tyto vlastnosti byly porovnávány jak v závislosti na složení receptur, tak i v závislosti na teplotě jejich výpalu a izotermické výdrže.

Objemová hmotnost se zvyšuje se stoupající teplotou a ze zkoušených receptur má nejvyšší objemovou hmotnost při nejvyšší teplotě výpalu receptura I s ostřivem Clayrac 47N. Nasákavost a zdánlivá pórovitost naopak se zvyšující se teplotou klesají, nejnižší nasákavost a pórovitost vykazuje rovněž receptura I.

Pevnost v tlaku za studena se u zkušebních těles zvyšuje s jejich stoupající objemovou hmotností a teplotou výpalu. Nejvyšší pevnost má receptura V při teplotě výpalu 1510 °C.

Únosnost v žáru je jednou z nejdůležitějších vlastností požadovaných od vysocehlinitých žárovzdorných materiálů. Jakost AM48 musí mít únosnost v žáru $T_{0,5}$ 1500 °C. Tuto podmínku splňují pouze receptury VI a VII.

Distribuce velikosti pórů je u všech zkoušených receptur téměř stejná. lze říct, že ani rozdílné hodnoty pálících teplot a délka výdrže zásadně neovlivňují toto rozdělení. Zkušební

vzorky obsahují především póry o velikosti 1,0 až 42,35 μm . Póry menší než 1,0 μm se v materiálu téměř nevyskytují.

Z mineralogického hlediska všechny receptury obsahují minerály mullit, který je jejich hlavní složkou, a cristobalit. Receptura II s ostřivem CHK 44 obsahuje i určité množství β -křemene.

Chemické složení receptur odpovídá skupině vysocehlinitých žárovzdorných materiálů HA45, kde je podmínkou obsah Al_2O_3 45 – 55 %. Největší procento oxidu hlinitého obsahuje receptura VII, a to 48,81 % Al_2O_3 .

Hlavním cílem této diplomové práce byla ekonomická optimalizace surovinových vstupů jakosti AM48. Pomocí metody kvantitativního párového srovnání byla určena důležitost požadovaných vlastností výsledného materiálu. Všechny tyto kritéria byly zhodnoceny a jako nejvhodnější se jeví receptura VII, která obsahuje ostřivo Zlom (54 %) a ostřivo Mulcoa 45 (21,25 %).

13 Použitá literatura

- [1] ČSN EN ISO 10081 – 1:2005 Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných – Část 1: Hlinitokřemičité výrobky
- [2] Vakuový šnekový lis [22.09.2013] Dostupný z WWW: <www.google.com/patents>
- [3] Hydraulický lis [28.10.2013] Dostupný z WWW: <www.hydraulickestroje.cz>
- [4] Hanykýř, V.; Kutzendörfer, J., Technologie keramiky, Silikátový svaz, Praha, 2008
- [5] Tunelová pec [07.12.2013] Dostupný z WWW: <www.mladejov.cz>
- [6] ČSN EN 993 – 1 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné
- [7] Šašek, L.; Bartuška, M., Laboratorní metody v oboru silikátů, SNTL, Praha, 1981
- [8] Routschka, G.; Wuthnow, H., Pocket Manual Refractory Materials: Design, Properties and Testing, Vulkan, 2008, ISBN 978-3802731587
- [9] Zkušební žároměrky [29.09.2013] Dostupný z WWW: <www.kcdoupe.cz>
- [10] Elektrolyzér [08.12.2013] Dostupný z WWW: <www.pglbc.cz>
- [11] Elektrolýza [11.09.2013] Dostupný z WWW: <athena.zcu.cz>
- [12] Tavicí pec [09.10.2013] Dostupný z WWW: <www.pd-refractories.com>
- [13] Schéma anodových pecí [09.10.2013] Dostupný z WWW: <www.pd-refractories.com>
- [14] Hliník [04.04.2013] Dostupný z WWW: <www.wikipedia.cz>
- [15] Elektrolýza [14.08.2013] Dostupný z WWW: <www.wikipedia.org>
- [16] Schéma výroby hliníku [08.12.2013] Dostupný z WWW: <www.reynaers.cz>
- [17] Sokolář, R.; Smetanová, L., Keramika – laboratoře, Brno, 2006
- [18] Porosimetr [18.09.2013] Dostupný z WWW: <www.irsm.cas.cz>
- [19] Rentgen [03.01.2014] Dostupný z WWW: <www.chempoint.cz>
- [20] Rentgen [03.01.2014] Dostupný z WWW: <www.agent.vsb.cz>
- [21] Optický mikroskop [08.12.2013] Dostupný z WWW: <www.mikroskop-mikroskopy.cz>
- [22] Optický mikroskop [08.12.2013] Dostupný z WWW: <www.irsm.cas.cz>
- [23] Laboratorní míchačka [06.01.2014] Dostupný z WWW: <nabidky.edb.cz>
- [24] Hlaváč, J., Základy technologie silikátů, STNL, Praha, 1981
- [25] ČSN EN ISO 1893:2009 Žárovzdorné výrobky – Stanovení únosnosti v žáru – Diferenční metoda při stoupající teplotě

- [26] Epstein, A. M., Elektrolytická výroba hliníku, Ministerstvo hutního průmyslu a rudných dolů, Praha, 1952
- [27] Remy, H., Anorganická chemie I, SNTL, Praha, 1971
- [28] Hliník, [25.03.2013] Dostupný z WWW: <hlinik.webnote.cz >
- [29] Výroba hliníku [07.09.2013] Dostupný z WWW: <www.predmetove.chytrak.cz>
- [30] Zádrapa, K.; Technologie keramiky, SNTL, Praha, 1975
- [22] Pytlík, P.; Sokolář, R., Stavební keramika technologie, vlastnosti a využití, Brno 2002
- [23] Konta, J., Keramické a sklářské suroviny, Praha, 1982
- [24] Staroň, J.; Tomšů, F., Žiaruvzdorné materiály, Slovmag, a.s., Bratislava, 2000
- [25] Kutzendorfer, J.; Vídeňská, M., Žárovzdorné materiály díl 1., VŠCHT Praha, Praha, 1992
- [26] Diplomová práce Ondřej Ludvík, Vliv přísad na vlastnosti matrixu vysoce jakostních šamotů, Brno, 2006
- [27] Solheim, A., Preparation and characterisation of AlN/Al-composite materials as side lining in aluminium electrolysis cells, Institutt for Kjemi NTNU, 1999
- [28] Hagen, E., AlN and AlN/SiC ceramic sidelining materials in aluminium electrolysis cells, Institutt for Kjemi NTNU, 2000
- [29] P-D Refractories CZ a.s. [27.12.2013] Dostupný z WWW: <www.pd-refractories.cz>
- [30] Pousseur Refractories [27.12.2013] Dostupný z WWW: <www.ipratec.com>
- [31] Gouda Refractories BV [27.12.2013] Dostupný z WWW: <www.goudarefractories.com>
- [32] Riedhammer GmbH [27.12.2013] Dostupný z WWW: <www.riedhammer.de>

14 Seznam obrázků

Obrázek 1: Rovnovážný fázový diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	13
Obrázek 2: Schéma vakuového šnekového lisu [2]	15
Obrázek 3: Hydraulický lis [3]	16
Obrázek 4: Kanálová sušárna v závodě ve Velkých Opatovicích [5]	18
Obrázek 5: Tunelová pec v závodě ve Velkých Opatovicích [5]	18
Obrázek 6: Zkušební žároměrky [9]	24
Obrázek 7: Elektrolyzér a jeho schéma [10, 11]	30
Obrázek 8: Ukázka vyzdívky tavící pece [12]	30
Obrázek 9: Schéma anodových pecí [13]	31
Obrázek 10: Hliník [14]	32
Obrázek 11: Schematický průběh elektrolýzy [15]	32
Obrázek 12: Schéma výroby hliníku [16]	33
Obrázek 13: Stanovení nasákavosti vakuovým způsobem [17]	35
Obrázek 14: Přístroj pro vysokotlakou rtuťovou porozimetrii Thermo Finnigan f. POROTEC [18]	37
Obrázek 15: Přístroj pro provádění rentgenové difrakční analýzy [19, 20]	38
Obrázek 16: Popis optického mikroskopu a jeho praktické využití [21, 22]	39
Obrázek 17: Ukázka tvaru a velikosti ostřiv	41
Obrázek 18: Schéma přípravy zkušebních těles	50
Obrázek 19: Vypálená zkušební tělesa	51
Obrázek 20: Zkušební vzorky připravené pro hydrostatické vážení	54
Obrázek 21: Textura zkušebních vzorků – zvětšení 7x	63

15 Seznam tabulek

Tabulka 1: Klasifikace podle druhu výrobku a skupiny [1]	14
Tabulka 2: Fyzikálně – mechanické vlastnosti konkurenčních výrobků.....	29
Tabulka 3: Vlastnosti použitých ostřiv	41
Tabulka 4: Hodnoty zjištěné vysokotlakou rtuťovou porozimetrií	42
Tabulka 5: Mineralogické složení ostřiva Mulcoa 45 a Zlomu	44
Tabulka 6: Mineralogické složení ostřiv Clayrac 47N, CHK 44 a A111 VSS	45
Tabulka 7: Chemické složení pojiv jílu B1 a kaolínu Sla	45
Tabulka 8: Mineralogické složení jílu B1	46
Tabulka 9: Navržené receptury vysocehlinitých žárovzdorných materiálů	48
Tabulka 10: Navržené receptury vysocehlinitých žárovzdorných materiálů se zlomem	49
Tabulka 11: Hmotnost výlisků a výsušků a vlhkost pracovní hmoty	50
Tabulka 12: Převodní tabulka.....	52
Tabulka 13: Objemové hmotnosti zkušebních těles zjištěné různými metodami	53
Tabulka 14: Zdánlivá hustota, nasákavost a zdánlivá pórovitost zkušebních vzorků	54
Tabulka 15: Pevnost v tlaku za studena zkušebních vzorků	55
Tabulka 16: Únosnost v žáru	56
Tabulka 17: Hodnoty zjištěné vysokotlakou rtuťovou porozimetrií	56
Tabulka 18: Hodnoty zjištěné vysokotlakou rtuťovou porozimetrií	57
Tabulka 19: Mineralogické složení Standardu	58
Tabulka 20: Mineralogické složení receptur I a III	59
Tabulka 21: Mineralogické složení receptury II.....	60
Tabulka 22: Mineralogické složení receptury V a VII.....	62
Tabulka 23: Chemické složení vysocehlinitých žárovzdorných materiálů	63
Tabulka 24: Seznam receptur pro ekonomické zhodnocení.....	77
Tabulka 25: Cena ostřiv za 1 tunu	77
Tabulka 26: Náklady na ostřivo pro 1 tunu surovinové směsi	77
Tabulka 27: Výběr kritérií pro porovnání.....	78
Tabulka 28: Rozhodovací matice	78
Tabulka 29: Sattiho matice	78
Tabulka 30: Výpočtová matice.....	79

Tabulka 31: Receptura vybrána na základě výpočtu podle metody kvantitativního párového srovnání	79
Tabulka 32: Vlastnosti standardu a receptury VII.....	79

16 Seznam grafů

Graf 1: Distribuce pórů v ostřivech	42
Graf 2: Mineralogické složení ostřiva Mulcoa 45 a Zlomu.....	43
Graf 3: Mineralogické složení ostřiv Clayrac 47N, CHK 44 a A111 VSS	44
Graf 4: Mineralogické složení jílu B1	46
Graf 5: Křivky zrnitosti receptur se zlomem	47
Graf 6: Pálící křivky	51
Graf 7: Distribuce pórů v standardu a recepturách I až III.....	56
Graf 8: Distribuce pórů v recepturách V a VII.....	57
Graf 9: Mineralogické složení Standardu	58
Graf 10: Mineralogické složení receptur I a III.....	59
Graf 11: Mineralogické složení receptury II	60
Graf 12: Mineralogické složení receptury V	61
Graf 13: Mineralogické složení receptury VII	61
Graf 14: Objemové hmotnosti vzorků vypálených při teplotě 1510°C	64
Graf 15: Porovnání objemových hmotností vzorků vypálených při teplotě 1500°C zjištěných různými metodami	65
Graf 16: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu standardu a receptur I až III	65
Graf 17: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu (receptury IV až VII).....	66
Graf 18: Závislost objemové hmotnosti na délce izotermické výdrže	67
Graf 19: Nasákavosti vzorků vypálených při teplotě 1510 °C	67
Graf 20: Závislost nasákavosti na teplotě výpalu (standard a receptury I až III)	68
Graf 21: Závislost nasákavosti na teplotě a délce trvání výpalu	68
Graf 22: Závislost nasákavosti na délce izotermické výdrže.....	69
Graf 23: Závislost nasákavosti na objemové hmotnosti	69
Graf 24: Zdánlivá pórovitost vzorků vypálených při teplotě 1510 °C	70
Graf 25: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu.....	70
Graf 26: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu.....	71
Graf 27: Závislost zdánlivé pórovitosti na délce izotermické výdrže	71
Graf 28: Závislost zdánlivé pórovitosti na objemové hmotnosti.....	72
Graf 29: Pevnost v tlaku za studena vzorků vypálených při teplotě 1510 °C	72

Graf 30: Závislost pevnosti v tlaku za studena na teplotě výpalu	73
Graf 31: Závislost pevnosti v tlaku za studena na teplotě výpalu	73
Graf 32: Závislost pevnosti v tlaku za studena na délce izotermické výdrže	74
Graf 33: Závislost pevnosti v tlaku na objemové hmotnosti	74
Graf 34: Porovnání teploty únosnosti v žáru při délkové změně 0,5 a 1,0 %	75
Graf 35: Distribuce velikosti pórů standardu a receptury VII	80
Graf 36: Mineralogické složení standardu a receptury VII	80